

HUMBERTO KOCH BORGES

***Utilização de Esponja de Lã de Aço Comercial como
Catalisador para a Síntese de Nanotubos de Carbono***

Dissertação apresentada como requisito parcial
à obtenção do grau de Mestre em Química,
Programa de Pós-Graduação em Química,
Departamento de Química, Universidade
Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Aldo J. G. Zarbin.

Curitiba

2007

*Dedico este trabalho aos meus queridos pais, Paulo e
Ingrid, ao meu padrasto Barbiéri, aos meus irmãos
Murilo e Bruna, aos meus avós Carlos e Erika, e à
minha namorada Aline, pelo amor, carinho, confiança
e também esforços dispensados para a minha
formação.*

AGRADECIMENTOS

- ❖ Deus;
- ❖ Ao Prof. Aldo J. G. Zarbin pela orientação, amizade, paciência, confiança, por ter permitido que eu fizesse parte de seu grupo de pesquisa e também pelas oportunidades únicas e momentos “excelentes” proporcionados;
- ❖ Ao Prof. Dr. Flávio M. Matsumoto e à Prof. Dra. Jaísa F. Soares, por terem participado da banca do Exame de Qualificação;
- ❖ À Prof. Dra. Glauro G. Silva (DQ-UFMG) e à Prof. Dra. Jaísa F. Soares, por terem participado da avaliação final deste trabalho como membros da banca examinadora.
- ❖ À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES – pela concessão da bolsa de estudos;
- ❖ Aos amigos do Grupo de Química de Materiais (GQM): Aline, Willian, Gi, Má, Eryza, Salsicha, Deise, Mascote, Cláudio Almeida e Mariane, por todo apoio, amizade, discussões científicas e inesquecíveis momentos de descontração;
- ❖ Aos atuais e ex-companheiros (alunos e professores) do Laboratório de Química Ambiental e de Materiais (LabQAM), pela ótima convivência diária, amizade e diversos momentos de descontração;
- ❖ À Prof. Dra. Jaísa F. Soares pela orientação na Iniciação Científica e por todo o carinho, apoio e incentivo desde a graduação;
- ❖ Ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR pelas imagens de microscopia eletrônica de transmissão e varredura;

- ❖ À Dra. Marcela M. Oliveira, pelas medidas de microscopia eletrônica de transmissão e pelo auxílio na interpretação destes resultados, fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho;
- ❖ À Giselle G. do Couto por todas as proveitosas discussões científicas;
- ❖ Ao Prof. Dr. Harley P. M. Filho pelo auxílio nos cálculos termodinâmicos;
- ❖ A todos os funcionários do corpo técnico-administrativo e professores da UFPR, em especial aos do Departamento de Química;
- ❖ Aos grandes amigos que fiz em Curitiba, pelo suporte, apoio e insubstituíveis momentos vividos dentro e fora do Centro Politécnico, em especial ao companheiro de graduação e mestrado Willian;
- ❖ À minha namorada Aline, por todo amor e carinho incondicional dedicado a mim, pelo companheirismo, incentivo, paciência, amizade, e por todo o auxílio durante o período de mestrado, e também à sua família por todo o incentivo, confiança e carinho;
- ❖ A toda minha família, pelo amor, carinho, confiança e incentivo dedicados a mim. Em especial aos meus pais, avós e padrasto pela estrutura e suporte, fundamentais para a minha formação profissional e moral;
- ❖ A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

Lista de Abreviaturas e Siglas.....	i
Lista de Figuras.....	iv
Lista de Tabelas.....	xv
Resumo.....	xix
Abstract.....	xxi
1. Introdução.....	1
1.1. Grafite.....	2
1.2. Diamante.....	3
1.3. Fulereo.....	3
1.4. Carbono Vítreo.....	4
1.5. Nanotubos de carbono.....	5
1.6. Estrutura dos nanotubos de carbono.....	6
1.7. Propriedades e aplicações dos nanotubos de carbono.....	13
1.8. Métodos de síntese de nanotubos de carbono.....	16
1.8.1. Arco elétrico.....	16
1.8.2. Vaporização por laser.....	18
1.8.3. Método HiPCO.....	20
1.8.4. Decomposição catalítica de hidrocarbonetos.....	22
1.9. Catalisadores metálicos utilizados para a decomposição de hidrocarbonetos: parâmetros que determinam suas propriedades catalíticas.....	24
1.9.1. Composição e estrutura eletrônica.....	24

1.9.2. Solubilidade do carbono.....	26
1.9.3. Tamanho da partícula metálica.....	27
1.9.4. Orientação cristalográfica.....	28
1.9.5. Substrato.....	28
1.10. Mecanismos de crescimento de nanotubos de carbono.....	28
1.10.1. Crescimento de NTCs utilizando catalisadores suportados.....	28
1.10.2. Crescimento de NTCs utilizando catalisadores em fase gasosa.....	30
1.10.3. Nucleação “ <i>in situ</i> ” de NTCs através da injeção de átomos de carbono em partículas metálicas.....	31
 2. Objetivos.....	 35
2.1. Gerais.....	35
2.2. Específicos.....	35
 3. Experimental.....	 36
3.1. Reagentes.....	36
3.2. Síntese de NTCs utilizando esponja de lã de aço comercial (Bombril®) como catalisador metálico.....	36
3.3. Extração do material formado na superfície do catalisador.....	38
3.4. Métodos de caracterização.....	39
 4. Resultados e Discussão.....	 41
4.1. Esponja de lã de aço comercial como catalisador metálico.....	41
4.2. Estudo inicial do precursor de carbono.....	45
4.3. Estudo da temperatura de pirólise.....	69

4.4. Estudo do tempo de tratamento térmico após a passagem do precursor pelo forno.....	79
4.5. Proposta de mecanismo de formação dos NTCs.....	95
4.6. Estudo do tempo de arraste de vapor do precursor.....	97
4.7. Utilização de outros precursores de carbono.....	103
4.8. Estudo do tempo de tratamento térmico realizado no Bombril® previamente a passagem do precursor pelo forno.....	112
5. Conclusões.....	119
6. Etapas Futuras.....	121
7. Referências.....	122

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A = ampère

Å = angstroms

atm = atmosfera

AFM = Atomic Force Microscopy (microscopia de força atômica)

c_h = vetor quiral

ΔC_p = capacidade calorífica

cm = centímetro

cm^{-1} = número de onda

col. = colaboradores

°C = graus Celsius

d = distância interplanar

DRX = difração de raios X

eV = elétron-volt

ΔG = energia livre de Gibbs

ΔH = entalpia

θ = ângulo

F1 = Forno 1

F2 = Forno 2

g = grama

GPa = gigapascal

HRTEM = High Resolution Transmission Electron Microscopy (microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução)

HiPCO = High-Pressure Conversion of Carbon Monoxide (conversão do monóxido de carbono em alta pressão)

HOPG = Highly Oriented Pyrolytic Graphite (grafite pirolítico altamente orientado)

K = Kelvin

kJ = kilojoule

kV = kilovolt

ln = logaritmo natural

λ = comprimento de onda

m = metro

mA = miliampère

MET = microscopia eletrônica de transmissão

MEV = microscopia eletrônica de varredura

min = minuto

mL = mililitro

mg = miligrama

mm = milímetro

mW = milliwatts

MWCNTs = Multi-Walled Carbon Nanotubes (nanotubos de carbono de camadas múltiplas)

μm = micrômetro

nm = nanômetro

NTC = nanotubo de carbono

% = porcentagem

PVG = Porous Vycor Glass (vidro poroso Vycor)

RC = Região central

s = segundos

STM = Scanning Tunneling Microscopy (microscopia de tunelamento)

SWCNTs = Single-Walled Carbon Nanotubes (nanotubos de carbono de camada única)

T = temperatura

Torr = Torricelli (unidade de pressão)

TPa = terapascal

u.a. = unidades arbitrárias

W = Watt

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama de fases do carbono, enfatizando a fase grafite, diamante e líquida.....	1
Figura 2: Estrutura cristalina hexagonal de um monocristal de grafite.....	2
Figura 3: Estrutura cristalina cúbica de um cristal de diamante.....	3
Figura 4: Estrutura molecular do fulereno C ₆₀	4
Figura 5: Representação esquemática da estrutura do carbono vítreo.....	5
Figura 6: Representação esquemática da estrutura de um NTC.....	5
Figura 7: Gráfico descrevendo o crescimento do número de publicações envolvendo NTCs, no período de 1991-2006.....	6
Figura 8: Representação esquemática: (a) MWCNT e (b) SWCNT.....	7
Figura 9: À esquerda: Imagens de HRTEM dos primeiros MWCNTs observados por Iijima; À direita: Representação esquemática de um MWCNT contendo 3 cilindros de	

grafeno, e da interação perpendicular deste tubo com o feixe de elétrons proveniente do microscópio eletrônico de transmissão.....8

Figura 10: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão em modo baixa (à esquerda) e alta resolução (à direita) de um SWCNT isolado e de SWCNTs arranjados em feixes, respectivamente.....9

Figura 11: Representação esquemática das três possíveis estruturas dos SWCNTs: *armchair*, *zig-zag* e *chiral*.....10

Figura 12: Diagrama esquemático mostrando como o grafeno se “enrola” para formar o nanotubo de carbono.....11

Figura 13: SWCNT - Imagem de STM (a) e sua representação esquemática (b).....12

Figura 14: Densidade de estados eletrônicos de SWCNT metálico (5,5), semicondutor com *band gap* reduzido (7,1) e semicondutor (8,0), mostrando as singularidades de van Hove características de sistemas unidimensionais.....14

Figura 15: Esquema ilustrativo de um reator utilizado na síntese de NTCs pelo método do arco elétrico.....17

Figura 16: Esquema ilustrativo de um reator utilizado na síntese de NTCs pelo método de vaporização por laser.....	19
Figura 17: Reator utilizado no processo de decomposição catalítica de hidrocarbonetos.....	23
Figura 18: Representação esquemática da interação eletrônica entre o metal e o hidrocarboneto.....	26
Figura 19: Imagem de MET de SWCNTs mostrando a correlação entre o tamanho da nanopartícula metálica e o diâmetro do nanotubo formado.....	27
Figura 20: Propostas de mecanismo de crescimento de NTCs para catalisadores suportados.....	29
Figura 21: Proposta de mecanismo de formação de NTCs para catalisadores em fase gasosa.....	30
Figura 22: Imagens de HRTEM, mostrando o crescimento de um MWCNT a partir de um cristal contendo ferro e cobalto, que preenche parcialmente a cavidade de um MWCNT já formado.....	32

Figura 23: Proposta de mecanismo de crescimento de NTCs a partir da irradiação de elétrons.....	33
Figura 24: Esquema do aparato experimental utilizado na síntese de NTCs.....	37
Figura 25: Procedimento experimental utilizado para a extração do material formado na superfície do catalisador.....	39
Figura 26: Difratomogramas de raios X: (a) Bombril [®] puro; (b) Bombril [®] aquecido a 700 °C pelo período de 30 minutos, sob atmosfera de argônio comercial.....	42
Figura 27: Imagens de MEV do Bombril [®] puro.....	44
Figura 28: Imagens de MEV do Bombril [®] aquecido a 700 °C pelo período de 30 minutos, sob atmosfera de argônio comercial.....	45
Figura 29: Superfície do Bombril [®] antes (a) e após (b) o processo de pirólise.....	46
Figura 30: Difratomogramas de raios X: (a) Bombril/Cicloexano/900/F2; (b) Cicloexano/900/F2.....	48

Figura 31: Difrátograma de raios X: (a) Cicloexano/900/F1; (b) Cicloexano/900/RC; (c) Cicloexano/900/F2.....	50
--	----

Figura 32: Difrátogramas de raios X: (a) Benzeno/900/F1; (b) Benzeno/900/RC; (c) Benzeno/900/F2.....	51
--	----

Figura 33: Difrátogramas de raios X: (a) Tolueno/900/F1; (b) Tolueno/900/RC.....	51
---	----

Figura 34: Espectros Raman: (a) carbono vítreo; (b) MWCNTs obtidos pelo método de <i>spray pyrolysis</i> ; (c) MWCNTs obtidos pelo método arco elétrico; (d) HOPG; (e) grafite.....	52
--	----

Figura 35: Espectros Raman: (a) carbono vítreo; (b) MWCNTs obtidos pelo método de <i>spray pyrolysis</i> ; (c) MWCNTs obtidos pelo método arco elétrico; (d) HOPG; (e) grafite; evidenciando as bandas D e G.....	54
--	----

Figura 36: Espectros Raman: (a) MWCNTs obtidos pelo método de <i>spray pyrolysis</i> ; (b) MWCNTs obtidos pelo método arco elétrico; (c) HOPG; (d) grafite; evidenciando a banda G'.....	55
---	----

Figura 37: Espectros Raman: (a) Bombril/Cicloexano/900/F2; (b) Cicloexano/900/F2.....	57
---	----

Figura 38: Espectros Raman: (a) Cicloexano/900/F1; (b) Cicloexano/900/RC; (c) Cicloexano/900/F2.....	58
Figura 39: Espectros Raman: (a) Benzeno/900/F1; (b) Benzeno/900/RC; (c) Benzeno/900/F2.....	58
Figura 40: Espectros Raman: (a) Tolueno/900/F1; (b) Tolueno/900/RC.....	59
Figura 41: Imagens de MET da amostra Cicloexano/900/F2.....	62
Figura 42: Imagens de MET da amostra Tolueno/900/F1.....	63
Figura 43: Imagens de MET da amostra Benzeno/900/F2.....	64
Figura 44: Difratoformas de raios X: (a) Benzeno/700/RC; (b) Benzeno/700/F2.....	71
Figura 45: Difratoformas de raios X: (a) Benzeno/1100/F1; (b) Benzeno/1100/RC; (c) Benzeno/1100/F2.....	72
Figura 46: Espectros Raman: (a) Benzeno/700/RC; (b) Benzeno/700/F2.....	73

Figura 47: Espectros Raman: (a) Benzeno/1100/F1; (b) Benzeno/1100/RC; (c) Benzeno/1100/F2.....	73
---	----

Figura 48: Espectros Raman: (a) Benzeno/700/RC; (b) Benzeno/700/F2; (c) Benzeno/1100/RC; (d) Benzeno/1100/F2; evidenciando o desdobramento e o deslocamento da banda G'.....	75
---	----

Figura 49: Imagens de MET da amostra Benzeno/700/RC.....	76
---	----

Figura 50: Imagens de MET da amostra Benzeno/1100/RC.....	77
--	----

Figura 51: Difrátogramas de raios X: (a) Benzeno/700/RC/1hora; (b) Benzeno/700/F2/1hora.....	81
---	----

Figura 52: Difrátogramas de raios X: (a) Benzeno/700/RC/6horas; (b) Benzeno/700/F2/6horas.....	81
---	----

Figura 53: Difrátogramas de raios X: (a) Benzeno/900/F1/1hora; (b) Benzeno/900/RC/1hora; (c) Benzeno/900/F2/1hora.....	82
---	----

Figura 54: Difrátogramas de raios X: (a) Benzeno/900/F1/6horas; (b) Benzeno/900/RC/6horas; (c) Benzeno/900/F2/6horas.....	83
--	----

Figura 55: Espectros Raman: (a) Benzeno/700/RC/1hora e (b) Benzeno/700/F2/1hora.....	84
Figura 56: Espectros Raman: (a) Benzeno/700/RC/6horas; (b) Benzeno/700/F2/6horas.....	84
Figura 57: Espectros Raman: (a) Benzeno/900/F1/1hora; (b) Benzeno/900/RC/1hora; (c) Benzeno/900/F2/1hora.....	85
Figura 58: Espectros Raman: (a) Benzeno/900/F1/6horas; (b) Benzeno/900/RC/6horas; (c) Benzeno/900/F2/6horas.....	85
Figura 59: Imagens de MET da amostra Benzeno/900/F2/1hora.....	87
Figura 60: Imagens de MET da amostra Benzeno/900/F2/6horas.....	88
Figura 61: Imagens de MET da amostra Benzeno/700/RC/1hora.....	90
Figura 62: Imagens de MET da amostra Benzeno/700/F2/1hora.....	91
Figura 63: Imagens de MET da amostra Benzeno/700/RC/6horas, evidenciando uma grande quantidade de NTCs.....	92

Figura 64: Imagens de MET da amostra Benzeno/700/RC/6horas, mostrando NTCs de forma mais detalhada.....	93
Figura 65: Imagens de MEV da amostra Benzeno/700/RC/6horas.....	95
Figura 66: Etapas do mecanismo proposto de formação de NTCs.....	97
Figura 67: Difrátogramas de raios X: (a) Benzeno/700/RC/60min; (b) Benzeno/700/F2/60min.....	99
Figura 68: Espectro Raman: Benzeno/700/RC/5min.....	100
Figura 69: Espectros Raman: (a) Benzeno/700/RC/60min; (b) Benzeno/700/F2/60min.....	100
Figura 70: Imagens de MET da amostra Benzeno/700/RC/5min.....	102
Figura 71: Imagens de MET da amostra Benzeno/700/RC/60min.....	103
Figura 72: Difrátogramas de raios X: (a) Etanol/700/F1/1hora; (b) Etanol/700/RC/1hora; (c) Etanol/700/F2/1hora.....	105

Figura 73: Difratoformas de raios X: (a) Tolueno/700/RC/1hora; (b) Tolueno/700/F2/1hora.....	105
Figura 74: Difratoformas de raios X: (a) Xileno/700/RC/1hora; (b) Xileno/700/F2/1hora.....	106
Figura 75: Espectros Raman: (a) Etanol/700/F1/1hora; (b) Etanol/700/RC/1hora; (c) Etanol/700/F2/1hora.....	107
Figura 76: Espectros Raman: (a) Tolueno/700/RC/1hora; (b) Tolueno/700/F2/1hora.....	108
Figura 77: Espectros Raman: (a) Xileno/700/F1/1hora; (b) Xileno/700/RC/1hora; (c) Xileno/700/F2/1hora.....	108
Figura 78: Imagens de MET da amostra Etanol/700/RC/1hora.....	110
Figura 79: Imagens de MET da amostra Tolueno/700/RC/1hora.....	111
Figura 80: Imagens de MET da amostra Xileno/700/RC/1hora.....	112

Figura 81: Difractogramas de raios X do Bombril[®] aquecido a 700 ° C (a) no Forno 1, (b) na região central do forno e (c) no Forno 2, pelo período de 30 minutos, sob atmosfera de argônio comercial.....113

Figura 82: Difractogramas de raios X: (a) Bombril[®]_{30min}/Benz/700/RC; (b) Bombril[®]_{30min}/Benz/700/RC/6horas.....115

Figura 83: Espectros Raman: (a) Bombril[®]_{30min}/Benz/700/RC; (b) Bombril[®]_{30min}/Benz/700/RC/6horas.....116

Figura 84: Imagens de MET da amostra Bombril[®]_{30min}/Benz/RC/700.....117

Figura 85: Imagens de MET da amostra Bombril[®]_{30min}/Benz/700/RC/6horas.....118

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Atribuições dos picos observados nos difratogramas de raios X do Bombril [®] puro e do Bombril [®] aquecido a 700 °C pelo período de 30 minutos, sob atmosfera de argônio comercial.....	43
Tabela 2: Condições experimentais referentes às sínteses utilizando cicloexano, tolueno e benzeno como precursores de carbono, temperatura de pirólise de 900 °C e passagem do precursor por 30 minutos, iniciada imediatamente após o reator atingir a temperatura final.....	47
Tabela 3: Atribuições dos picos observados nos difratogramas de raios X das amostras Bombril/Cicloexano/900/F2 e Cicloexano/900/F2.....	49
Tabela 4: Valores de número de onda referentes às bandas D, G e G' e valores de I_D/I_G referentes a carbono vítreo, MWCNTs obtidos pelo método de <i>spray pyrolysis</i> , MWCNTs obtidos pelo método arco elétrico, HOPG e grafite.....	55
Tabela 5: Valores de número de onda referentes às bandas D, G e G' e valores de I_D/I_G das amostras referentes às sínteses utilizando cicloexano, tolueno e benzeno como precursores de carbono, temperatura de pirólise de 900 °C e passagem do precursor por 30 minutos, iniciada imediatamente após o reator atingir a temperatura final.....	60

Tabela 6: Valores dos parâmetros utilizados na equação (9) para benzeno, tolueno e cicloexano.....67

Tabela 7: Condições experimentais referentes às sínteses utilizando benzeno como precursor de carbono, temperatura de pirólise de 700 e 1100 °C e passagem do precursor por 30 minutos, iniciada imediatamente após o reator atingir a temperatura final.....70

Tabela 8: Valores de número de onda referentes às bandas D, G e G' e valores de I_D/I_G das amostras referentes às sínteses utilizando benzeno como precursor de carbono, temperatura de pirólise de 700 e 1100 °C e passagem do precursor por 30 minutos, iniciada imediatamente após o reator atingir a temperatura final.....74

Tabela 9: Valores dos parâmetros utilizados na equação (9) para o benzeno.....79

Tabela 10: Condições experimentais referentes às sínteses utilizando benzeno como precursor de carbono, temperatura de pirólise de 700 e 900 °C, passagem do precursor por 30 minutos, iniciada imediatamente após o reator atingir a temperatura final, e tempo de tratamento térmico de 1 e 6 horas.....80

Tabela 11: Valores de número de onda referentes às bandas D, G e G' e valores de I_D/I_G das amostras referentes às sínteses utilizando benzeno como precursor de carbono,

temperatura de pirólise de 700 e 900 °C, passagem do precursor por 30 minutos, iniciada imediatamente após o reator atingir a temperatura final, e tempo de tratamento térmico de 1 e 6 horas.....86

Tabela 12: Condições experimentais referentes às sínteses utilizando benzeno como precursor de carbono, temperatura de pirólise de 700 °C e passagem do precursor por 5 e 60 minutos, iniciada imediatamente após o reator atingir a temperatura final.....98

Tabela 13: Valores de número de onda referentes às bandas D, G e G' e valores de I_D/I_G das amostras referentes às sínteses utilizando benzeno como precursor de carbono, temperatura de pirólise de 700 °C e passagem do precursor por 5 e 60 minutos, iniciada imediatamente após o reator atingir a temperatura final.....101

Tabela 14: Condições experimentais referentes às sínteses utilizando etanol, tolueno e xileno como precursores de carbono, temperatura de pirólise de 700 °C, passagem do precursor por 30 minutos, iniciada imediatamente após o reator atingir a temperatura final e tempo de tratamento térmico de 1 hora.....104

Tabela 15: Valores de número de onda referentes às bandas D, G e G', bem como os valores de I_D/I_G para as amostras provenientes das sínteses utilizando etanol, tolueno e xileno como precursores de carbono, temperatura de pirólise de 700 °C, passagem do

precursor por 30 minutos, iniciada imediatamente após o reator atingir a temperatura final e tempo de tratamento térmico de 1 hora.....109

Tabela 16: Massa do Bombril® antes e após o aquecimento a 700 °C, pelo período de 30 minutos, sob atmosfera de argônio comercial.....114

Tabela 17: Condições experimentais referentes às sínteses utilizando benzeno como precursores de carbono, temperatura de pirólise de 700 °C, passagem do precursor por 30 minutos, iniciada 30 minutos após o reator atingir a temperatura final e tempo de tratamento térmico de 6 horas (este último em apenas uma das sínteses).....115

Tabela 18: Valores de número de onda referentes às bandas D, G e G', bem como os valores de I_D/I_G para as amostras referentes às sínteses utilizando benzeno como precursores de carbono, temperatura de pirólise de 700 °C, passagem do precursor por 30 minutos, iniciada 30 minutos após o reator atingir a temperatura final e tempo de tratamento térmico de 6 horas (este último em apenas uma das sínteses).....116

RESUMO

Os nanotubos de carbono (NTCs) são constituídos por um ou vários cilindros concêntricos de grafeno, em dimensões nanométricas, e apresentam cavidade interna oca. Estes materiais possuem um grande número de aplicações tecnológicas possíveis, devido às suas propriedades elétricas, térmicas e mecânicas. Existem vários métodos de preparação de NTCs, dentre eles o método de decomposição catalítica de hidrocarbonetos, que consiste na pirólise de um precursor de carbono na presença de um catalisador metálico, em condições adequadas de temperatura e atmosfera.

O presente trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de rotas alternativas para a síntese de NTCs em larga escala e com custo reduzido, através da decomposição catalítica de hidrocarbonetos, utilizando esponja de lã de aço comercial (como por exemplo Bombril[®]) como catalisador.

Além do seu baixo custo e de sua fácil disponibilidade comercial, o Bombril[®] apresenta outra característica interessante que faz com que este material possa ser utilizado na síntese de NTCs: sua composição química. O Bombril[®] é constituído por \cong 98% de ferro metálico, e este apresenta uma alta atividade catalítica no processo de decomposição de hidrocarbonetos. Vários experimentos foram realizados e tanto o catalisador quanto os materiais obtidos no processo de síntese foram caracterizados por difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Em um estudo inicial utilizando três diferentes precursores de carbono, cicloexano, tolueno e benzeno, observou-se que, a 900 °C, a formação de NTCs foi mais favorecida a partir da pirólise do benzeno. Desta forma, o benzeno foi mantido como precursor de carbono e vários outros parâmetros de síntese foram testados, tais como:

temperatura de pirólise, posição do catalisador dentro do reator, tempo de tratamento térmico após a pirólise do precursor de carbono, tempo de passagem do precursor pelo reator e tratamento térmico realizado no Bombril[®] previamente à pirólise.

Após o estudo destas variáveis observou-se, através de MET e MEV, que a formação de NTCs em grande quantidade ocorreu a 700 °C, com o Bombril[®] posicionado na região central do reator. O tratamento térmico prolongado após a pirólise do benzeno teve um papel fundamental na formação destes materiais, e indicou que os NTCs podem estar se formando a partir de estruturas nanométricas de carbono grafítico, conforme o mecanismo proposto neste trabalho. Resultados de DRX e de espectroscopia Raman confirmaram a presença de material com estrutura grafítica, e que este foi formado com melhor qualidade estrutural na região central do reator.

Outros precursores de carbono foram testados, tais como etanol, tolueno e xileno, e os resultados preliminares para os três precursores são bastante promissores. Os resultados obtidos durante a realização deste projeto não deixam dúvidas a respeito da potencialidade do Bombril[®] como catalisador para NTCs, uma vez que grande quantidade destes materiais foi produzida e que as condições experimentais ainda podem ser otimizadas.

ABSTRACT

Carbon nanotubes (CNTs) have a structure formed by a graphene sheet rolled into a hollow cylinder with nanometric diameter. These materials have a great number of possible technological applications, due their unique electrical, thermal and mechanical properties. There are different routes to CNTs production, among them the catalytic chemical vapor deposition (CCVD), which involves the decomposition of a carbon feedstock (usually a hydrocarbon) over a metal catalyst, under controlled conditions of temperature and atmosphere.

The objective of this work was the development of alternative CCVD routes for the large scale production of CNTs with low cost, using commercial iron foam (as for example Bombril®) as catalyst. Besides its low cost and easy commercial availability, the iron foam Bombril® contains $\cong 98\%$ of metallic iron, which represents another interesting characteristic that make it a suitable material to be used in CNTs synthesis.

Several experiments were carried out and all obtained products, as well as the catalyst Bombril®, were characterized by X-ray diffractometry (XRD), Raman spectroscopy, transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscopy (SEM).

Initial results of the synthesis starting from three different types of carbon feedstock (cyclohexane, toluene and benzene), at 900 °C, showed that the growth of CNTs was more favored from decomposition of benzene. In this way, benzene was maintained as carbon feedstock and several other experimental variables were tested, such as pyrolysis temperature, position of the catalyst related to the furnace entrance, time of pyrolysis, time of thermal treatment after pyrolysis and previous thermal treatment of the iron foam (Bombril®) before pyrolysis.

After the study of these experimental variables, it was observed that a large amount of CNTs was obtained at 700 °C with the catalyst positioned in the center of the reactor. The thermal treatment carried out after the benzene pyrolysis played a role key in the formation of these materials and indicated that the CNTs are probably growing from nanometric structures of graphitic carbon. These data were used for the proposition of a CNT growth mechanism.

Other carbon feedstocks were tested, such as ethanol, toluene and xylene, and the initial results are promising. The results obtained during the accomplishment of this project do not leave doubts about the potentiality of iron foam (Bombril[®]) to function as catalyst to CNTs growth, once a large amount of these materials was produced and the experimental conditions are still to be optimized.

1. INTRODUÇÃO

O carbono é um dos elementos mais abundantes existentes na natureza e pode ser encontrado em diversas formas alotrópicas estáveis, que variam do diamante (3D) ao grafite (2D), nanotubo de carbono (1D) e fulereno (0D), os quais apresentam muitas propriedades interessantes.^[1]

O grafite e o diamante são alótropos naturais do carbono. Sob condições ambientes e na forma *bulk*, o grafite, com ligações fortes no plano basal, é a fase mais estável, como indicado pelo diagrama de fases do carbono (Figura 1). A transformação do grafite em diamante ocorre sob condições de alta temperatura e pressão. Uma vez que a pressão necessária é atingida, o diamante permanece estável sob condições ambientes. Entretanto, quando exposto a perturbações, como irradiação e calor, este se transforma novamente em grafite.^[1]

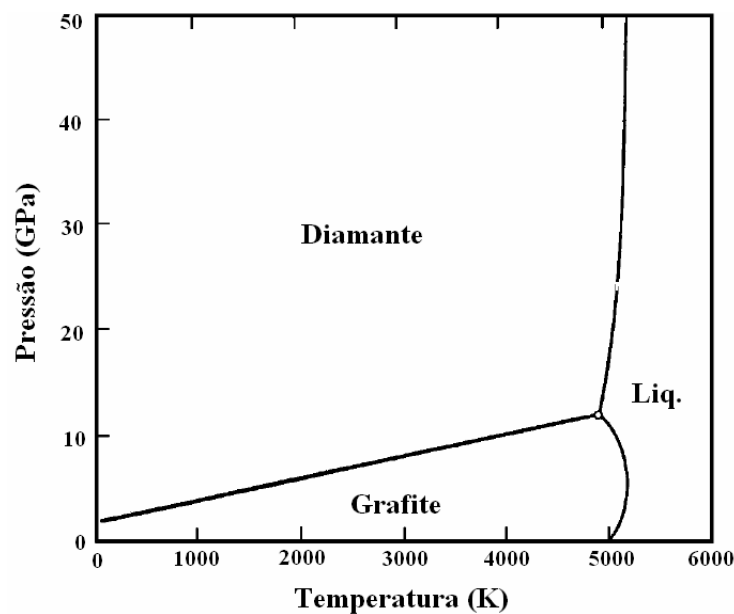


Figura 1: Diagrama de fases do carbono, enfatizando a fase grafite, diamante e líquida.^[2]

O grafite e o diamante são as duas principais formas alotrópicas do carbono *bulk*, sendo encontradas livremente na natureza. Fullerenos, nanotubos de carbono, carbono vítreo, entre outros, constituem uma classe de alótropos sintéticos do carbono, e serão apresentados nos próximos tópicos.^[1]

1.1. Grafite

A estrutura cristalina do grafite é formada por camadas denominadas de grafeno, onde hexágonos de átomos de carbono com hibridização sp^2 formam uma espécie de colméia (Figura 2). Os átomos de carbono são ligados covalentemente, distanciando-se uns dos outros por 1,42 Å. A distância entre os planos é de 3,354 Å, com interações do tipo van der Waals, o que permite que uma camada de grafeno deslize sobre a outra, conferindo-lhe propriedade lubrificante. Além disso, o grafite exibe comportamento semi-metálico no plano basal, baixa condutividade elétrica ao longo do eixo c e opacidade. Em termos de propriedades mecânicas, pode-se dizer que o grafeno é o material mais duro encontrado na natureza, devido ao seu alto módulo elástico.^[1,3]

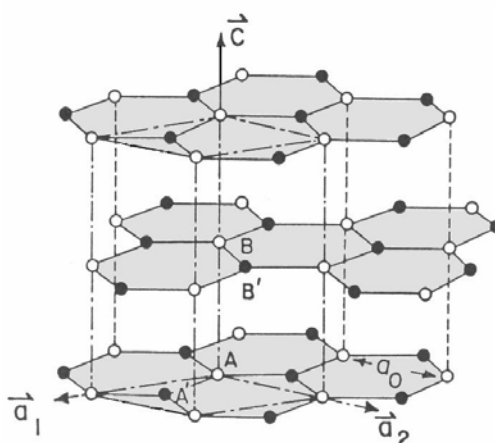


Figura 2: Estrutura cristalina hexagonal de um monocristal de grafite.^[1]

1.2. Diamante

No diamante, cada átomo de carbono encontra-se covalentemente ligado a outros quatro átomos de carbono de um tetraedro regular, com distância interatômica de 1,54 Å, apresentando hibridização sp^3 (Figura 3). Em contraste com o grafite, o diamante possui uma estrutura cúbica, isotrópica, além de ser um isolante elétrico, apresentando um *band gap* de 5,5 eV. Além disso, o diamante apresenta outras propriedades como, por exemplo, transparência e elevada dureza.^[1,3]

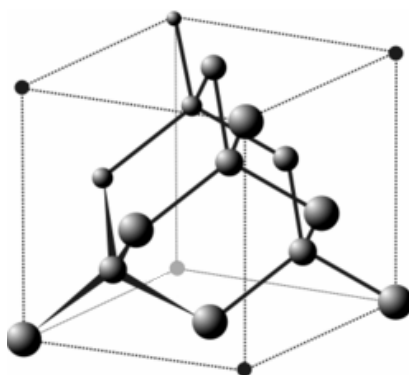


Figura 3: Estrutura cristalina cúbica de um cristal de diamante.^[4]

1.3. Fulereno

Em 1985, buscando compreender os mecanismos pelos quais cadeias longas compostas por moléculas de carbono eram formadas no espaço interestelar, Kroto e col. vaporizaram um alvo de grafite, através da irradiação com um laser de alta potência, e descobriram uma nova forma de carbono elementar, os fulerenos.^[5]

Os fulerenos são agregados altamente estáveis constituídos por átomos de carbono, onde a forma mais estável é o C_{60} . O nome “fulereno” foi dado em homenagem ao arquiteto

norte-americano Richard Buckminster Fuller, devido à semelhança destas moléculas com domos geodésicos desenhados e construídos por ele. A estabilidade dos fulerenos (C_{60}) deve-se à sua estrutura simétrica que consiste de um icosaedro regular truncado, onde os átomos de carbono estão distribuídos em 12 pentágonos e 20 hexágonos, formando uma espécie de bola de futebol (*bucky-balls*), conforme mostrado na Figura 4. Os fulerenos apresentam condutividade elétrica (semicondutores) e térmica, além de propriedades ópticas e vibracionais, entre outras.^[1,5]

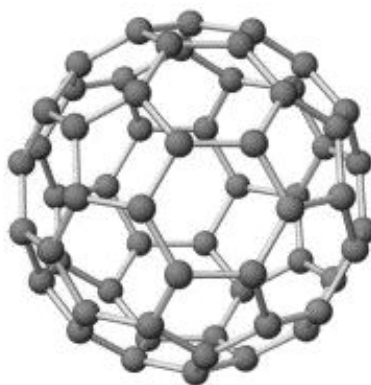


Figura 4: Estrutura molecular do fulereno C_{60} .^[6]

1.4. Carbono vítreo

O carbono vítreo é um tipo de carbono desordenado (Figura 5), produzido pela degradação lenta e controlada de precursores poliméricos em temperaturas tipicamente da ordem de 900-1000 °C. Este material recebe este nome devido ao aspecto vítreo que apresenta quando polido. O carbono vítreo é granular, condutor térmico, apresenta dureza intermediária, impermeabilidade, biocompatibilidade e estabilidade em altas temperaturas.

Suas propriedades são dependentes do precursor polimérico utilizado e das condições de processamento.^[1]

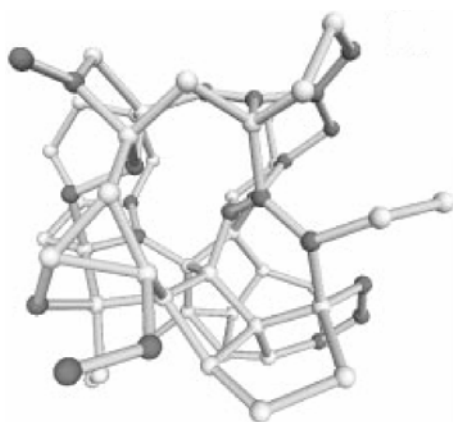


Figura 5: Representação esquemática da estrutura do carbono vítreo.^[7]

1.5. Nanotubos de carbono

Em 1991, utilizando-se do método de arco elétrico para a síntese de fulerenos, Iijima^[8] obteve como subproduto os nanotubos de carbono (NTCs), cuja estrutura está esquematicamente representada na Figura 6. Este material é constituído por um ou vários cilindros concêntricos de grafeno, apresenta diâmetro nanométrico, comprimento na ordem de nanômetros, micrômetros ou centímetros, e cavidade interna oca.^[9,10]

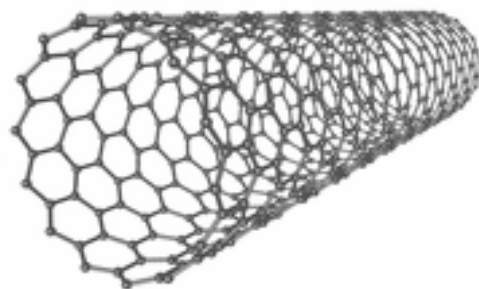


Figura 6: Representação esquemática da estrutura de um NTC.^[11]

Desde o trabalho desenvolvido por Iijima,^[8] os NTCs têm contribuído muito para o desenvolvimento de estudos no campo da física, química e ciência de materiais. Devido às suas extraordinárias propriedades, associadas à sua geometria cilíndrica em escala nanométrica, os NTCs são candidatos em potencial a um grande número de aplicações tecnológicas.^[12]

Os estudos envolvendo NTCs têm se desenvolvido rapidamente, e o número de publicações desde o ano de 1991 até o presente momento tem aumentado quase exponencialmente, como pode ser visualizado na Figura 7.^[3]

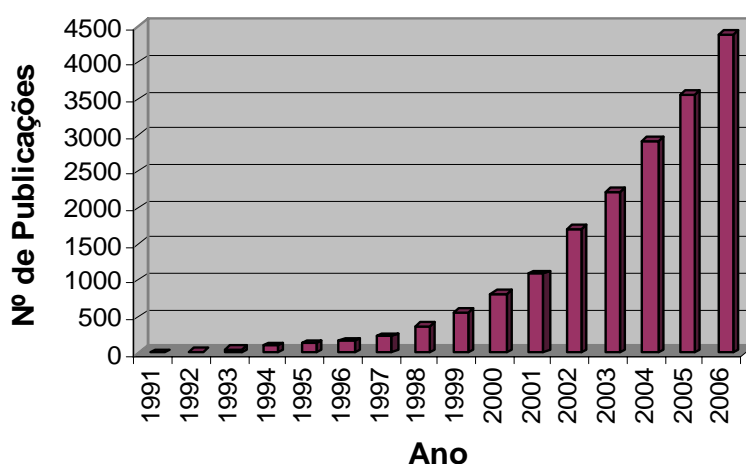


Figura 7: Gráfico descrevendo o crescimento do número de publicações envolvendo NTCs, no período de 1991-2006.^[13]

1.6. Estrutura dos nanotubos de carbono

Nanotubos de carbono são considerados materiais unidimensionais, devido à sua alta razão de aspecto (comprimento/diâmetro). Do ponto de vista estrutural, os NTCs podem ser divididos em dois grupos:

- Nanotubos de carbono de camadas múltiplas (MWCNTs – *multi-walled carbon nanotubes*), Figura 8a; ^[3,9,12,14]
- Nanotubos de carbono de camada única (SWCNTs – *single-walled carbon nanotubes*), Figura 8b. ^[3,9,12,14]

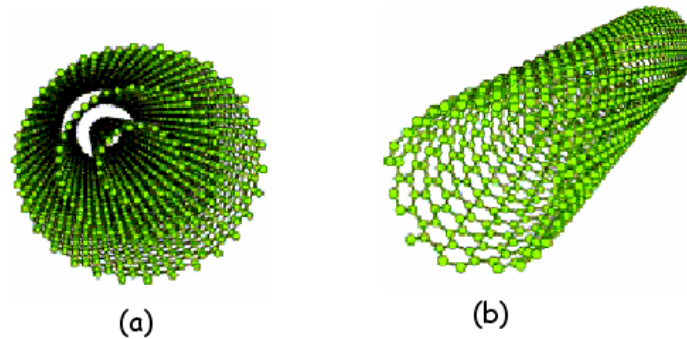


Figura 8: Representação esquemática: (a) MWCNT e (b) SWCNT. ^[15]

Nanotubos de carbono de camadas múltiplas são constituídos de dois ou mais cilindros concêntricos de grafeno espaçados uns dos outros por $\cong 0,34$ nm, de maneira análoga à separação existente entre os planos (002) do grafite. ^[3,9,12,14] A interação existente entre estes tubos é do tipo van der Waals. ^[16]

Na Figura 9 (à esquerda) estão representadas as imagens de microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução (HRTEM) dos primeiros MWCNTs observados por Iijima. Nas imagens podem ser observados tubos contendo cinco (a), dois (b) e sete (c) cilindros concêntricos de grafeno, com diâmetros de 6,7 nm, 5,5 nm e 2,2 nm, respectivamente. As linhas paralelas escuras correspondem às camadas de grafeno dos MWCNTs formados, e o número de pares de linhas representa o número de cilindros que constituem o NTC. A ausência de contraste no centro dos MWCNTs indica que estes não

possuem sua cavidade preenchida. Abaixo das micrografias estão ilustradas as secções transversais de cada tubo, e o número de círculos coaxiais também corresponde ao número de cilindros presentes no NTC. Na Figura 9 (à direita), observa-se a representação esquemática de um MWCNT contendo 3 cilindros de grafeno, e a relação geométrica entre o feixe de elétrons incidente no microscópio eletrônico de transmissão e o NTC. A ocorrência das linhas paralelas escuras nas imagens de HRTEM se deve à interação perpendicular do feixe de elétrons com o MWCNT. Caso a incidência do feixe de elétrons seja paralela ao eixo do MWCNT, este será visualizado na forma de círculos coaxiais, similar àqueles ilustrados abaixo das micrografias (Figura 9, à esquerda).^[8,17]

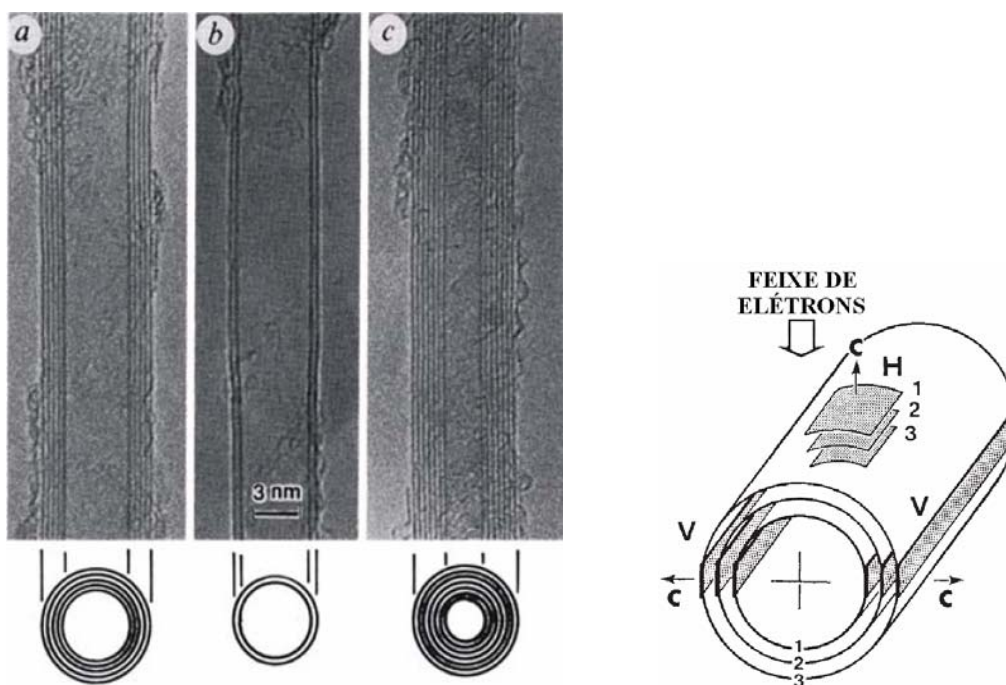


Figura 9: À esquerda: Imagens de HRTEM dos primeiros MWCNTs observados por Iijima; À direita: Representação esquemática de um MWCNT contendo 3 cilindros de grafeno, e da interação perpendicular deste tubo com o feixe de elétrons proveniente do microscópio eletrônico de transmissão.^[8]

Nanotubos de carbono de camada única são formados por um único cilindro de grafeno e podem ser obtidos isoladamente ou em bandos contendo dezenas de nanotubos.^[3,9,12,14]

Na Figura 10 estão presentes imagens de microscopia eletrônica de transmissão em modo baixa (à esquerda) e alta resolução (à direita) de um SWCNT isolado e de SWCNTs arranjados em feixes, respectivamente. Nota-se na imagem à esquerda, que a incidência do feixe de elétrons no microscópio eletrônico de transmissão é perpendicular ao eixo do tubo, enquanto que na imagem à direita, a incidência é paralela.

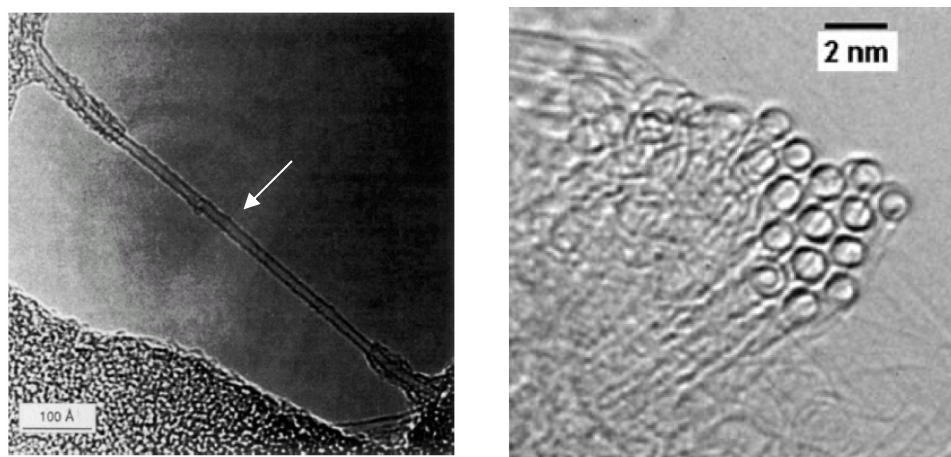


Figura 10: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão em modo baixa (à esquerda) e alta resolução (à direita) de um SWCNT isolado^[18] e de SWCNTs arranjados em feixes, respectivamente.^[19]

Teoricamente, é possível construir um tubo de carbono com átomos hibridizados na forma sp^2 a partir do enrolamento de uma camada de grafeno, obtendo-se arranjos quirais e não-quirais. A quiralidade do tubo está relacionada com o modo como os hexágonos de carbono estão arranjados ao longo do eixo do tubo. Desta forma, SWCNTs podem

apresentar três diferentes estruturas conhecidas como *armchair*, *zig-zag* e *chiral*, representadas na Figura 11. Na estrutura *armchair*, duas ligações C-C em lados opostos de cada hexágono são perpendiculares ao eixo do tubo, enquanto na estrutura *zig-zag* estas ligações são paralelas. Todas as outras conformações, nas quais as ligações C-C não se encontram paralelas ou perpendiculares ao eixo do tubo, possuem estrutura *chiral*.^[3,9]

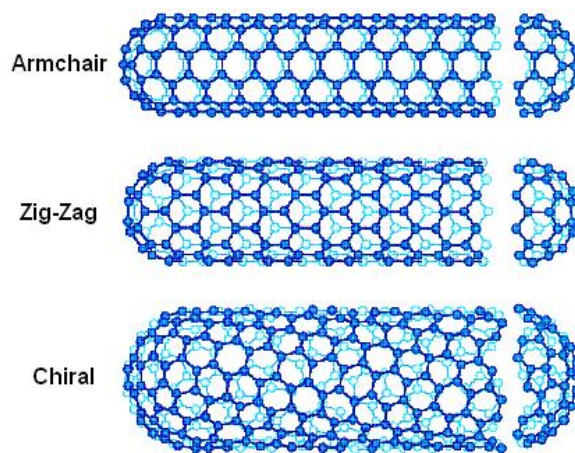


Figura 11: Representação esquemática das três possíveis estruturas dos SWCNTs: *armchair*, *zig-zag* e *chiral*.^[20]

A quiralidade do tubo descreve a estrutura atômica do nanotubo de carbono e pode ser definida pelo vetor quiral, \vec{C}_h , e pelo ângulo quiral, θ . Na Figura 12, pode-se visualizar o corte na folha de grafeno ao longo da linha tracejada, e o enrolamento do tubo de forma que a ponta do vetor quiral toque a sua calda. O vetor quiral, frequentemente conhecido como vetor de enrolamento, pode ser descrito pela seguinte equação:

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (1)$$

onde os inteiros (n,m) representam o número de “passos” (átomos de carbono) ao longo das ligações *zig-zag* presentes na rede bidimensional, e \vec{a}_1 e \vec{a}_2 representam vetores unitários. O vetor quiral também pode determinar o diâmetro do tubo, que pode ser expresso como:

$$d = \frac{a\sqrt{m^2 + mn + n^2}}{\pi} \quad (2)$$

onde $a = 1.42 \times \sqrt{3} \text{ \AA}$ corresponde a constante de rede no grafeno.

O ângulo quiral determina a quantidade de “torções” no tubo. Com os inteiros n e m já introduzidos, este ângulo pode ser definido como:^[3,12,16,17]

$$\theta = \arctan \left[-\frac{\sqrt{3}n}{2m + n} \right] \quad (3)$$

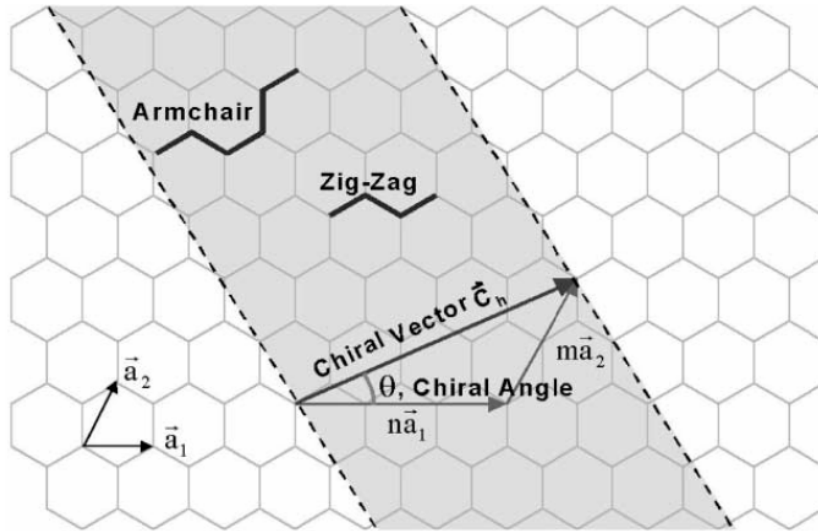


Figura 12: Diagrama esquemático mostrando como o grafeno se “enrola” para formar o nanotubo de carbono.^[16]

Quando $n = m$, o nanotubo possui estrutura *armchair* ($\theta = 0^\circ$); se $m = 0$ a estrutura é *zig-zag* ($\theta = 30^\circ$) e quando $n \neq m$ a estrutura é *chiral* ($0 < \theta < 30^\circ$). Todas estão baseadas na disposição das ligações de carbono ao longo da circunferência do nanotubo.^[3,12,16,17]

Na Figura 13 pode-se observar a quiralidade de um SWCNT através da imagem de microscopia de tunelamento (Figura 13-a) e de sua representação esquemática (Figura 13-b). A imagem, com resolução atômica, não deixa dúvidas com relação à estrutura *chiral* do SWCNT.

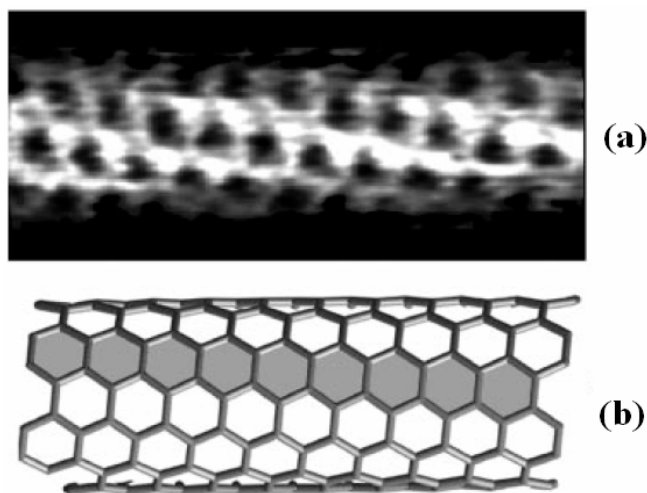


Figura 13: SWCNT - Imagem de STM (a) e sua representação esquemática (b).^[3]

Os diferentes tipos de quiralidade que os NTCs podem assumir, bem como o diâmetro, comprimento e o número de cilindros concêntricos que estes apresentam, influenciam diretamente em suas propriedades. A estrutura dos NTCs confere a estes materiais propriedades especiais, que podem ser exploradas e utilizadas em diversas aplicações.^[3,12,16,21]

1.7. Propriedades e aplicações dos nanotubos de carbono

As dimensões reduzidas dos NTCs, associadas à estrutura eletrônica do grafeno, resultam em propriedades elétricas muito interessantes e incomuns.^[21] Estudos teóricos e experimentais mostram que as propriedades elétricas destes materiais são extremamente dependentes de sua estrutura, mais precisamente do diâmetro e da sua quiralidade.^[21-27]

SWCNTs podem apresentar comportamento metálico ou semicondutor de acordo com as seguintes regras: se $n = m$ os tubos são metálicos; se $n \neq m$ os tubos com $n - m = 3j$, onde j representa um número inteiro diferente de zero, são semicondutores com valores de *band gap* muito baixos; e todos os SWCNTs com valores de $n - m = 3j \pm 1$ são semicondutores com valores de *band gap* mais elevados. Estas três condições podem ser observadas no diagrama de densidade de estados eletrônicos, a partir das singularidades de van Hove características de sistemas unidimensionais (Figura 14). Os nanotubos $n - m = 3j$ apresentam um pequeno *band gap*, que está relacionado com o efeito de curvatura do tubo (Figura 14 – NTC 7,1). Para a maioria destes SWCNTs observados experimentalmente, o *gap* é tão pequeno que os tubos podem ser considerados metálicos à temperatura ambiente, ou seja, a sua energia térmica é suficiente para excitar elétrons da banda de valência para a banda de condução. Os tubos com $n = m$, também conhecidos como nanotubos de carbono *armchair*, sempre apresentam comportamento metálico devido à sua simetria, independente de efeito de curvatura (Figura 14 – NTC 5,5).^[21,22,27]

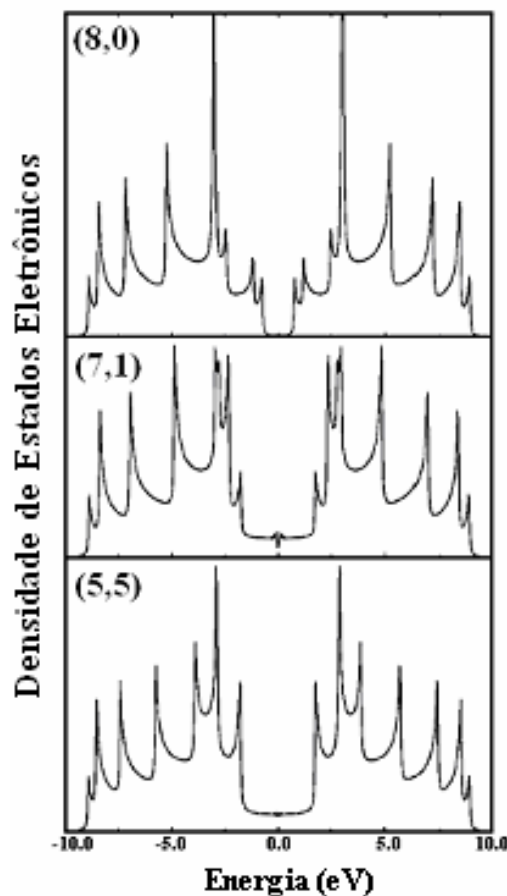


Figura 14: Densidade de estados eletrônicos de SWCNT metálico (5,5), semiconductor com *band gap* reduzido (7,1) e semiconductor (8,0), mostrando as singularidades de van Hove características de sistemas unidimensionais.^[21]

Para SWCNTs semicondutores, observa-se uma relação entre a energia do *gap* e o diâmetro do nanotubo. Esta relação é inversamente proporcional, ou seja, o *band gap* diminui com o aumento do diâmetro do SWCNT.^[21-23,27]

Apesar da grande maioria dos resultados teóricos terem sido obtidos para SWCNTs, experimentos posteriores realizados com MWCNTs^[28,29] confirmam alguns destes resultados, indicando que estas estruturas também apresentam um comportamento elétrico

bastante interessante, variando de metálico a semicondutor, dependente de fatores geométricos do nanotubo.^[30]

Os NTCs apresentam outras propriedades especiais, como por exemplo alta resistência mecânica e alta condutividade térmica.

A ligação química C-C em uma camada de grafeno é provavelmente a ligação mais forte conhecida na natureza. Isso faz com que os NTCs sejam considerados um dos materiais mais duros já sintetizados, possuindo um grande potencial para a aplicação como reforço mecânico em outros materiais.^[3,21] O módulo de Young de ambos, MWCNTs e SWCNTs, foi calculado e também obtido a partir de dados experimentais. Os resultados mostraram valores altíssimos, mais precisamente na faixa de terapascal (TPa).^[3,16,21,31-34]

Vale ressaltar que as propriedades mecânicas dos NTCs são sensíveis a detalhes estruturais, o que significa que medidas realizadas em nanotubos individuais são essenciais para se estabelecer estas propriedades. Tais medidas mostraram que os NTCs podem ser dobrados repetidamente, sofrendo grandes deformações, utilizando-se a sonda do microscópio de força atômica, sem que grandes danos estruturais sejam causados. A resposta dos NTCs a esta deformação sugere que sua estrutura é notavelmente flexível e elástica.^[3,16,21,35]

Além das suas excepcionais propriedades mecânicas, os NTCs possuem estabilidade térmica até 2800 °C no vácuo, além de altíssima condutividade térmica, podendo atingir valores superiores a $3000 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$ à temperatura ambiente. Esta alta condutividade é comparável àquela obtida para o grafite e o diamante, que juntos representam os materiais com maior condutividade térmica conhecida.^[16,21,36,37]

Devido às suas propriedades únicas, nanoestruturas de carbono, em particular nanotubos de carbono, possuem um grande número de possibilidades de aplicações

tecnológicas, e algumas delas poderão ter um impacto significativo no que diz respeito aos grandes desafios do século 21.^[21]

As excelentes propriedades mecânicas apresentadas pelos NTCs fazem com que estes sejam utilizados em materiais esportivos, roupas para fins militares, na construção civil, na indústria aeroespacial, na indústria automotiva, em sondas para microscopia de força atômica (AFM), etc, aumentando a resistência mecânica do produto final.^[3,38-40]

O tamanho reduzido dos NTCs, sua elevada área superficial e suas propriedades condutoras são fatores que aumentam ainda mais a possibilidade de aplicação destes materiais. Além das aplicações descritas no parágrafo anterior, os NTCs também podem ser utilizados em lâmpadas incandescentes, diodos, transistores, tubos de raios catódicos, displays de emissão de campo, células solares, supercapacitores, eletrodos em baterias de íon Li^+ , armazenadores de hidrogênio para células combustíveis, sensores e biosensores, na indústria biomédica, etc. Entretanto, para que a aplicação comercial dos NTCs continue em ascensão, faz-se necessário obter estes materiais com um controle fino do seu crescimento, comprimento, diâmetro, cristalinidade, entre outras características, associado a condições de síntese mais brandas que contribuam para um custo cada vez mais reduzido.^[3,38-46]

1.8. Métodos de síntese de nanotubos de carbono

1.8.1. Arco elétrico

O método do arco elétrico foi utilizado por Iijima na síntese dos primeiros MWCNTs^[8]. Este método consiste em se aplicar uma alta corrente elétrica (normalmente 100 A), através de dois eletrodos de grafite de altíssima pureza separados por 1-2 mm, sob

atmosfera de He, Ar ou H_2 ($\cong 500$ Torr). A alta corrente elétrica utilizada neste processo faz com que a temperatura entre os eletrodos seja bastante elevada (3000-4000 K), resultando na vaporização do ânodo de grafite. Os átomos de carbono sublimados se depositam no cátodo e se rearranjam na forma de NTC. Utilizando-se eletrodos de grafite puro é possível se obter apenas MWCNTs. Para a obtenção de SWCNTs, o ânodo de grafite deve ser “dopado” com catalisadores metálicos (Fe, Co, Ni, entre outros) individuais, misturados, ou na forma de óxidos, carbetos, entre outros.^[3,16,18,47-54] A Figura 15 mostra um esquema ilustrativo do reator utilizado na síntese de NTCs pelo método do arco elétrico.

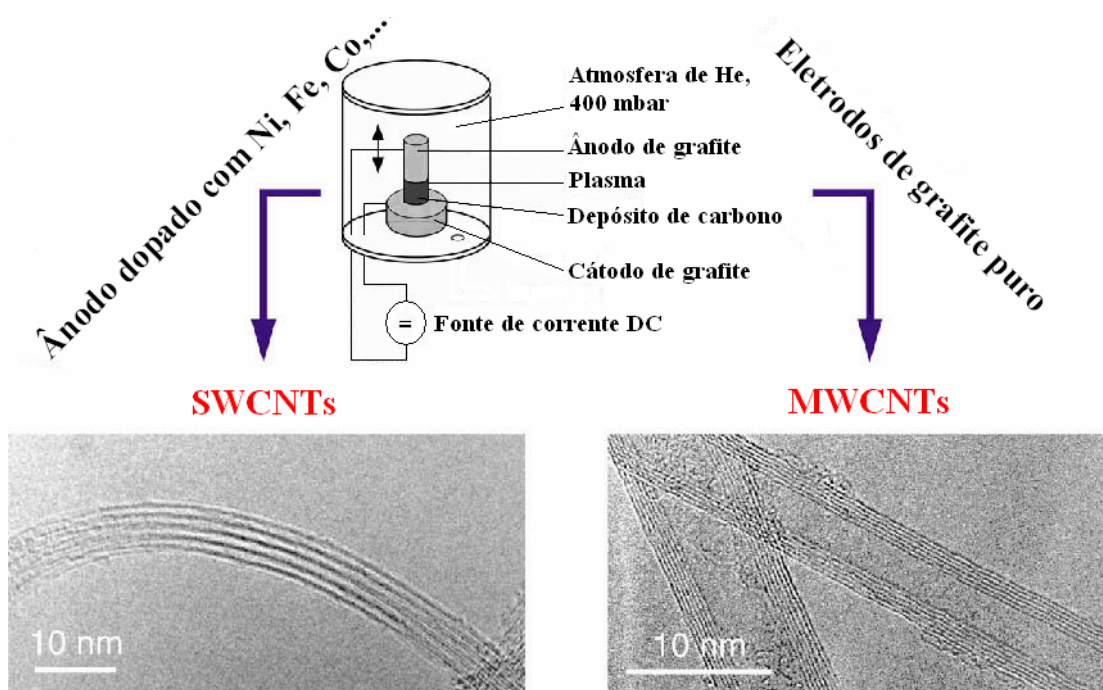


Figura 15: Esquema ilustrativo de um reator utilizado na síntese de NTCs pelo método do arco elétrico.^[55]

Iijima e col.^[48] juntamente com Bethune e col.^[18] reportaram a síntese de SWCNTs pela primeira vez na literatura. O método de síntese foi o do arco elétrico e os SWCNTs

produzidos apresentaram diâmetros na faixa de 1 e 1,2 nm, respectivamente. No primeiro caso o catalisador metálico utilizado foi ferro, e no segundo foi cobalto. Lv e col.^[53] obtiveram SWCNTs com bom rendimento e alta qualidade estrutural utilizando alta pressão de gás He e uma mistura de NiO e Y₂O₃ como catalisador. Du e col.^[54], utilizando a mesma condição descrita anteriormente, conseguiram obter bandos de SWCNTs com diâmetro e comprimento controlado, a partir da adição de CO₂ ao reator.

Ebbesen e col.^[47] obtiveram MWCNTs com diâmetros variando entre 2 e 20 nm e comprimento na ordem de micrômetros, utilizando atmosfera de He. Ando e col.^[51] também produziram MWCNTs, porém o gás utilizado foi H₂. Eles notaram, através de análises de HRTEM e espectroscopia Raman, que os MWCNTs obtidos nestas condições eram altamente grafitizados.

A utilização de eletrodos de grafite e gases de alta pureza, catalisadores metálicos (no caso de obtenção de SWCNTs), além da necessidade de uma alta corrente elétrica no método do arco elétrico, resulta na obtenção de MWCNTs e SWCNTs com um custo muito alto. Apesar de o material apresentar uma alta cristalinidade, a quantidade de impurezas, tais como nanopartículas poliédricas de grafite, partículas metálicas encapsuladas e carbono amorfo produzidas concomitantemente com os NTCs é grande, tornando o método inviável para a produção em larga escala.^[3,16]

1.8.2. Vaporização por laser

Nanotubos de carbono também podem ser sintetizados pelo método de vaporização por laser. Este método foi primeiramente utilizado por Kroto e col.^[5] na síntese dos fulerenos, e está baseado na vaporização de um alvo de grafite de alta pureza através da

irradiação com um laser de alta potência, normalmente sob atmosfera controlada de argônio ($\cong 500$ Torr) em elevadas temperaturas ($\cong 1200$ °C). O fluxo de gás arrasta os átomos de carbono sublimados da região de alta temperatura até o coletor de cobre resfriado, fazendo com que estes átomos condensem na forma de NTC. Este método produz MWCNTs com a utilização de grafite puro, e SWCNTs com a adição de catalisadores metálicos no alvo de grafite, similar ao método do arco elétrico.^[3,9,16,56-59] Na Figura 16 está representado um esquema ilustrativo do processo de vaporização por laser.

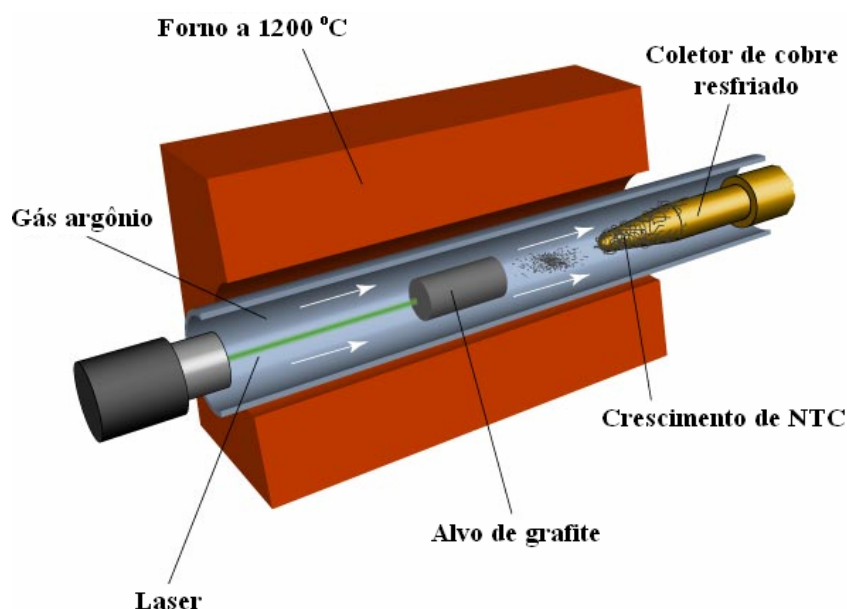


Figura 16: Esquema ilustrativo de um reator utilizado na síntese de NTCs pelo método de vaporização por laser.^[20]

Thess e col.^[56] obtiveram feixes contendo entre 100 e 500 SWCNTs, através do método de vaporização por laser, adicionando uma mistura de Ni-Co ao alvo de grafite. Os feixes eram compostos principalmente por NTCs (10,10) e os tubos apresentavam diâmetro de $\cong 1,38$ nm. Rummeli e col.^[57] conseguiram sintetizar SWCNTs a 1200°C, em

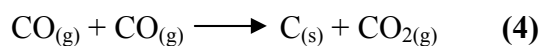
temperaturas variando de 500-750 °C, e também à temperatura ambiente. Este trabalho reportou pela primeira vez a utilização de óxidos metálicos (Fe_2O_3 , PbO_2 , MgO , In_2O_3) como catalisadores para NTCs através do processo de vaporização por laser. Foi observado também que o oxigênio tem um papel importante na formação dos SWCNTs, evitando a formação de MWCNTs. Kataura e col.^[58] obtiveram SWCNTs com controle de diâmetro, variando a composição do catalisador metálico e a velocidade do fluxo de argônio durante a vaporização do alvo de grafite. Guo e col.^[59] sintetizaram MWCNTs com até 24 cilindros concêntricos de grafeno e comprimento de até 300 nm. Eles também observaram que o rendimento e a qualidade dos MWCNTs decrescia a medida que se abaixava a temperatura do forno.

A qualidade estrutural e a distribuição de diâmetro, comprimento e quiralidade dos tubos formados através desta técnica é comparável ao material obtido pelo método do arco elétrico. Infelizmente, o método de vaporização por laser também não é economicamente viável, pois além do número grande de impurezas produzidas durante o processo de síntese, a utilização de alvos de grafite de altíssima pureza e de laser de alta potência encarecem muito a obtenção de MWCNTs e SWCNTs.^[3,9,16]

1.8.3. Método HiPCO

O método HiPCO (*high-pressure conversion of carbon monoxide*) é um processo catalítico em fase gasosa que produz SWCNTs com exclusividade, alta pureza (superior a 95%), alto rendimento e distribuição de diâmetro controlada. O crescimento de SWCNTs, com estas características, ocorre em condições de alta pressão de CO (10-50 atm), com temperatura variando entre 800-1200 °C e com a utilização exclusiva de uma mistura de

gases contendo CO e uma pequena quantidade de $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$. Neste processo ocorre a decomposição térmica do $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ ($[\text{Fe}(\text{CO})_n]$, $n = 0-4$) e a conseqüente geração de átomos de ferro, que se organizam na forma de *clusters* e atuam como catalisadores na reação de desproporcionamento do CO. Esta reação ocorre na superfície das partículas de ferro e um dos produtos gerados é o carbono no estado sólido, conforme pode ser visualizado na reação química abaixo.^[16,60-62]

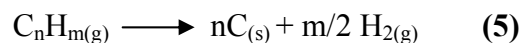


Os átomos de carbono produzidos pelo desproporcionamento do CO se organizam na forma de SWCNTs a partir dos *clusters* de ferro, que além de catalisadores também atuam como núcleo para o crescimento dos SWCNTs.^[16,60-62]

Nikolaev e col.^[60] foram os primeiros a reportar a síntese de SWCNTs através do método HiPCO. Eles observaram que condições de síntese, tais como pressão de CO e temperatura, influenciavam diretamente na distribuição de diâmetro e no rendimento dos SWCNTs. Utilizando temperatura de 1200 °C e pressão de CO de 10 atm, foi possível obter SWCNTs com bom rendimento e diâmetro de $\cong 0,7$ nm. Bronikowski e col.^[61] produziram SWCNTs em larga escala (10g/dia) e com altíssima pureza utilizando pressão de CO de 30 atm e temperatura de 1050 °C.

1.8.4. Decomposição catalítica de hidrocarbonetos

Existe ainda um método bastante interessante para a obtenção de NTCs, chamado de decomposição catalítica de hidrocarbonetos. Este método consiste na pirólise de um precursor de carbono (hidrocarbonetos como metano, benzeno, xileno, tolueno, acetileno, etc.), na presença de um catalisador metálico (geralmente ferro, cobalto ou níquel), em condições adequadas de temperatura (500-1200 °C), atmosfera (argônio ou mistura de argônio/H₂) e taxa de aquecimento. A presença de um catalisador metálico neste processo é fundamental, uma vez que na sua ausência não há formação de NTCs. Os parâmetros que determinam suas propriedades catalíticas serão discutidos no próximo tópico. A decomposição catalítica de um hidrocarboneto ocorre da seguinte maneira:



Através deste método é possível a obtenção de SWCNTs ou MWCNTs, nanotubos com alto ou baixo grau de grafitação, com alta ou baixa pureza, com diferentes diâmetros, comprimentos, nanotubos alinhados (uns em relação aos outros) ou desalinhados, sendo que todas estas características podem ser moldadas através do controle das condições experimentais. Este método é muito versátil e permite que as características finais do material obtido possam ser alteradas drasticamente, a partir de mudanças em uma única variável de síntese.^[63-79] Na Figura 17 está representado um reator utilizado no processo de decomposição catalítica de hidrocarbonetos.

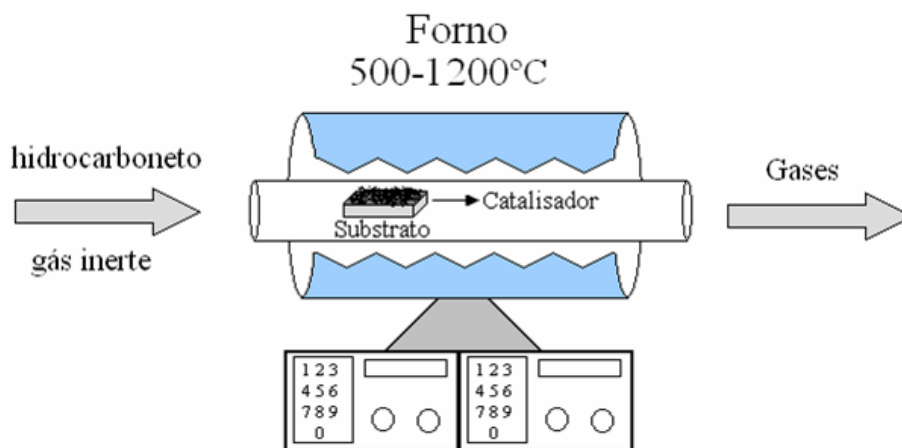


Figura 17: Reator utilizado no processo de decomposição catalítica de hidrocarbonetos.^[80]

Lan e col.^[71] sintetizaram SWCNTs individuais e também em feixes, utilizando partículas catalíticas de Mo/Co suportadas em esferas ordenadas de sílica e CO como precursor de carbono a 700 °C. Ren e col.^[79] obtiveram NTCs alinhados perpendicularmente a um substrato de vidro coberto por uma camada fina de partículas de níquel, através da decomposição catalítica de gás acetileno em temperaturas menores que 700 °C. Hata e col.^[76] produziram SWCNTs alinhados e com altura de 2,5 mm, adicionando uma pequena e controlada quantidade de água ao meio reacional. Eles observaram que a água, como oxidante fraco, remove seletivamente o carbono amorfo produzido durante a síntese, sem danificar a estrutura dos SWCNTs. Além disso, o carbono amorfo que recobria a superfície do catalisador também foi removido, preservando desta forma a sua atividade catalítica. Wasel e col.^[69] estudaram o efeito da concentração de H₂ no crescimento de MWCNTs, utilizando xileno como fonte de carbono e ferroceno como catalisador. Eles observaram que na ausência de H₂ não houve formação de MWCNTs. Introduzindo H₂ no meio reacional, notou-se a presença de MWCNTs no material sintetizado. Com o aumento

na concentração de H_2 , MWCNTs foram formados em maior quantidade e com melhor qualidade estrutural.

O método de decomposição catalítica de hidrocarbonetos é reconhecidamente o método mais interessante de síntese de NTCs em grande quantidade e com custo reduzido. A qualidade estrutural dos NTCs obtidos através desta técnica é menor quando comparada com os NTCs produzidos pelos métodos do arco elétrico e vaporização por laser, porém o grau de pureza destes últimos é bem menor e o aparato experimental utilizado em ambos os casos é muito mais complexo. Este método também apresenta uma vantagem com relação ao método HiPCO: a alta pressão de CO utilizada no método HiPCO produz NTCs com um custo mais elevado.^[3,9,16,60]

1.9. Catalisadores metálicos utilizados para a decomposição de hidrocarbonetos: parâmetros que determinam suas propriedades catalíticas

1.9.1. Composição e estrutura eletrônica

Ferro, cobalto e níquel são os catalisadores mais utilizados na síntese de NTCs através do processo de decomposição catalítica de hidrocarbonetos. Estes três metais de transição, entre outros, atuam diretamente no crescimento dos NTCs, porém não produzem os mesmos resultados, ou seja, a composição do catalisador metálico tem grande influência no que diz respeito às características finais do material formado.^[81] Klinke e col.^[82] testaram três diferentes catalisadores (Fe, Co e Ni) em substrato de SiO_2/Si , para o crescimento de MWCNTs através da decomposição catalítica do acetileno em temperaturas entre 580-1000 °C. Com relação ao diâmetro e à densidade dos NTCs, o ferro foi o

catalisador mais eficiente. Fonseca e col.^[83] produziram NTCs em grande quantidade, utilizando acetileno como precursor de carbono na presença de Fe e Co suportados. Os resultados mostraram que o ferro apresenta maior atividade na decomposição do acetileno, porém o cobalto produz nanotubos com maior qualidade estrutural. Ivanov e col.^[84] também observaram que os NTCs obtidos com cobalto apresentavam maior grafitização do que aqueles obtidos com ferro como catalisador. Eles também realizaram testes com cobre, porém o material final era constituído apenas de carbono amorfo.

Os metais de transição possuem bandas d incompletas, e por esta razão são capazes de interagir com as moléculas do hidrocarboneto. Portanto, a habilidade do metal em catalisar a dissociação das moléculas do hidrocarboneto está intimamente ligada à sua estrutura eletrônica. As propriedades que contribuem para esta habilidade são: i) localização do centro da banda d; ii) grau de ocupação da banda d; iii) acoplamento entre os orbitais do hidrocarboneto e a banda d do metal. Isto explica por que metais como ferro, cobalto e níquel possuem atividade catalítica para a síntese de NTCs e o cobre não. Os três primeiros possuem a banda d incompleta, sendo possível ocorrer uma sobreposição entre seus orbitais e os orbitais do hidrocarboneto. Já o cobre possui seus orbitais 3d completamente preenchidos, não sendo possível a ocorrência desta sobreposição. Este comportamento faz com que o cobre, em contato com hidrocarbonetos em altas temperaturas, produza apenas carbono amorfo.^[81]

A primeira ação do catalisador (adsorvente) é ligar as moléculas do hidrocarboneto (adsorbato) à sua superfície. O hidrocarboneto interage com o catalisador doando densidade eletrônica. Esta interação eletrônica entre o adsorbato e o adsorvente está esquematicamente ilustrada na Figura 18. Geralmente, também ocorre retrodoação e o catalisador transfere elétrons para orbitais não-ocupados do hidrocarboneto. A estrutura

eletrônica do adsorbato é alterada de maneira que a dissociação da molécula possa ocorrer.^[81]

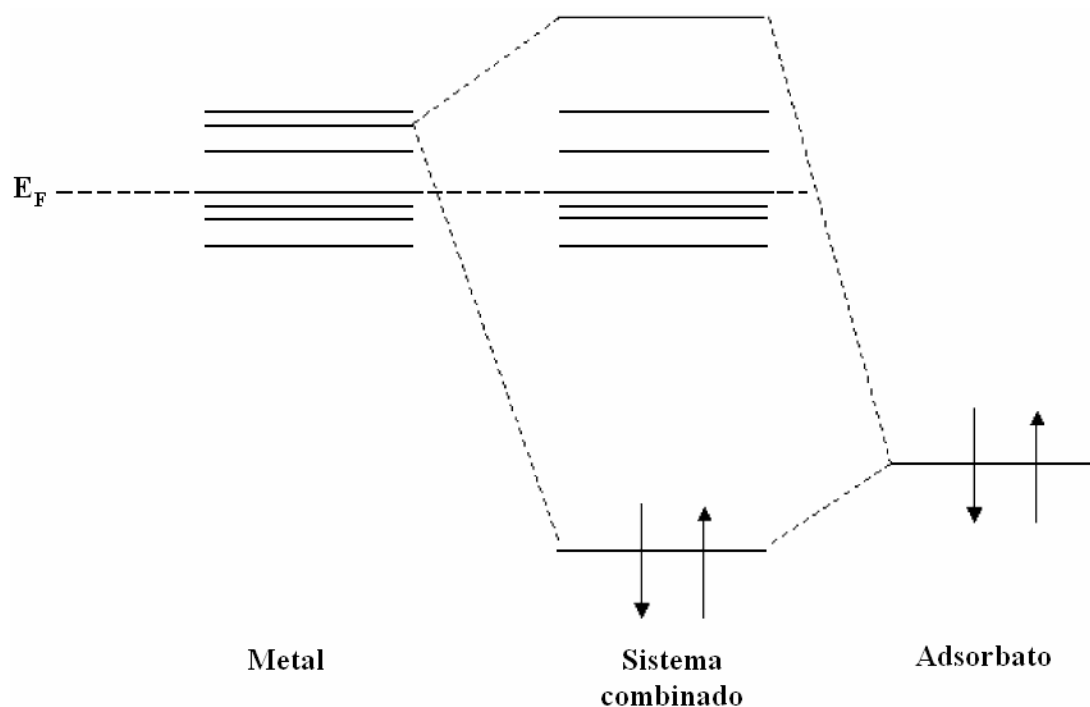


Figura 18: Representação esquemática da interação eletrônica entre o metal e o hidrocarboneto.^[81]

1.9.2. Solubilidade do carbono

A solubilidade do carbono em metais de transição no estado sólido desempenha um papel importante no crescimento de NTCs. A dissociação do hidrocarboneto gera átomos de carbono que irão se difundir pela partícula metálica, provocando a supersaturação do catalisador. Este processo pode eventualmente produzir carbeto metálicos metaestáveis. A solubilidade do carbono em partículas metálicas gera opiniões controversas. Alguns trabalhos publicados na literatura relatam que o carbeto metálico pode ser tanto o verdadeiro catalisador no crescimento de NTCs (visto que este intermediário foi detectado

durante o processo de crescimento), quanto a causa do envenenamento do catalisador, uma vez que esta fase foi identificada somente quando o catalisador perdeu inteiramente sua atividade catalítica. Se a difusão do carbono depende do gradiente de concentração de carbono dentro da nanopartícula, a composição da nanopartícula não pode ser homogênea, do contrário o catalisador perderia sua atividade catalítica.^[81]

1.9.3. Tamanho da partícula metálica

O tamanho da partícula metálica influencia diretamente o diâmetro dos NTCs formados. Geralmente, os catalisadores depositados em substratos estão em escala de tamanho nanométrica, implicando na formação de tubos com o mesmo diâmetro do catalisador.^[81] Lan e col.^[71] mostraram a correlação entre o tamanho da nanopartícula metálica e o diâmetro do nanotubo formado (Figura 19).

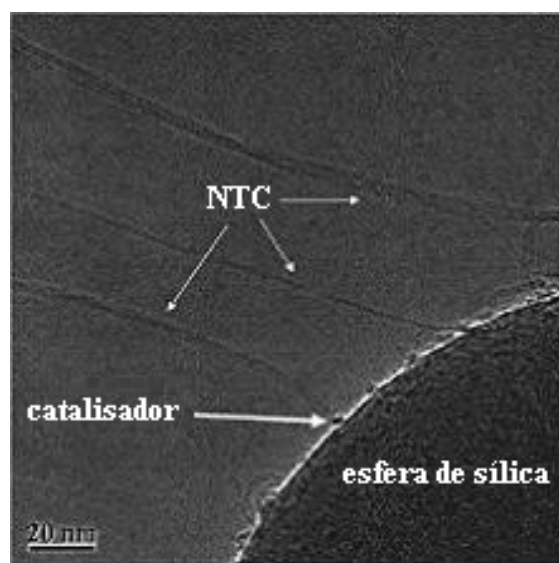


Figura 19: Imagem de MET de SWCNTs mostrando a correlação entre o tamanho da nanopartícula metálica e o diâmetro do nanotubo formado.^[71]

1.9.4. Orientação cristalográfica

Além do tamanho das nanopartículas catalisadoras, outro parâmetro morfológico tem um papel importante no processo de crescimento catalítico: a orientação cristalográfica das nanopartículas suportadas. A orientação da partícula pode ter correlação com o eixo do tubo, além de ser importante na determinação da quiralidade do NTC formado. Vale ressaltar que estas considerações sobre o efeito da orientação cristalográfica só fazem sentido se a nanopartícula permanecer sólida durante o processo de crescimento.^[81]

1.9.5. Substrato

Para a utilização de catalisadores suportados, a escolha do substrato é fundamental. Dependendo do tipo de interação catalisador-substrato, dois mecanismos distintos poderão influenciar o processo de crescimento dos NTCs. Estes e outros mecanismos serão discutidos no próximo tópico.^[81]

1.10. Mecanismos de crescimento de nanotubos de carbono

1.10.1. Crescimento de NTCs utilizando catalisadores suportados

Neste caso, as partículas do catalisador metálico são depositadas em um substrato, formando um filme fino, e este é colocado em um reator utilizado no processo de decomposição térmica de hidrocarbonetos.^[85] Em altas temperaturas e sob atmosfera inerte, os vapores do hidrocarboneto sofrem decomposição quando entram em contato com a

superfície do catalisador metálico, originando átomos de carbono de acordo com a reação 5 (pág. 22). Os átomos de carbono se difundem para o interior do metal, supersaturando-o, e então precipitam no lado oposto àquele onde ocorreu a sua decomposição, gerando MWCNTs.^[81,85] Quando a difusão dos átomos de carbono na partícula metálica é apenas superficial, tem-se a formação de SWCNTs.

Após as etapas de decomposição e difusão, o crescimento dos NTCs passa a ser governado por dois mecanismos distintos, que estão diretamente relacionados com a força de interação entre o substrato e o catalisador. Quando esta interação é forte, o mecanismo é conhecido como *Root Growth*, no qual o NTC cresce a partir da partícula metálica que permanece aderida ao substrato (Figura 20). O outro mecanismo, conhecido como *Tip Growth*, leva em consideração a fraca interação metal-substrato, fazendo com que o NTC cresça entre a partícula metálica e o substrato (Figura 20).^[81,85]

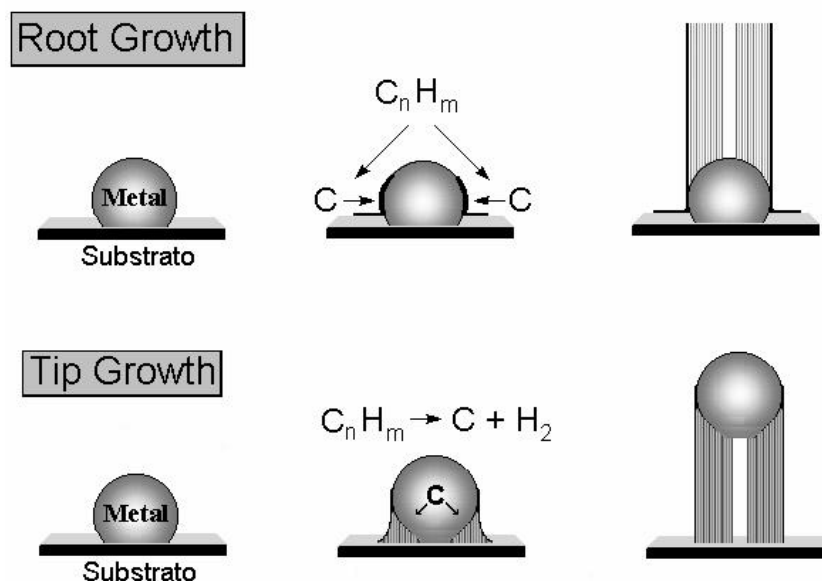


Figura 20: Propostas de mecanismo de crescimento de NTCs para catalisadores suportados.^[80]

1.10.2. Crescimento de NTCs utilizando catalisadores em fase gasosa

Catalisadores metálicos em fase gasosa podem ser introduzidos no reator como partículas “flutuantes”, através de um aerossol formado a partir de uma solução homogênea contendo o precursor de carbono e o catalisador. Outra alternativa é a partir da sublimação do material. Desta forma, espécies gasosas do catalisador podem ser deslocadas de uma região do reator até outra através do gás de arraste.^[77,86,87]

Este mecanismo de formação de NTCs propõe que estes se formem a partir da auto-organização de partículas de carbono, na presença de catalisadores metálicos em fase gasosa. De acordo com este modelo, nanopartículas de carbono, contendo camadas de grafeno em sua estrutura, se formam a partir da condensação de espécies gasosas de carbono (provenientes da decomposição do precursor), e então se auto-organizam em nanofios devido a uma interação anisotrópica entre as nanopartículas. A posterior coalescência destas partículas e a sua cristalização resultam na formação final dos nanotubos (Figura 21).^[88]

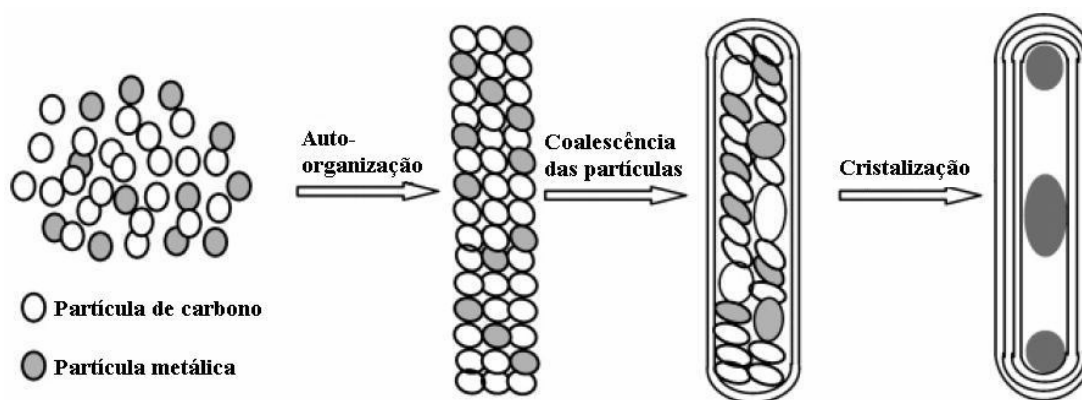


Figura 21: Proposta de mecanismo de formação de NTCs para catalisadores em fase gasosa.^[88]

Neste mecanismo, a interação anisotrópica entre as nanopartículas de carbono e sua posterior cristalização são as forças motrizes para as transformações de partícula em fio e de fio em tubo. A função do catalisador metálico, além de atuar na decomposição da fonte de carbono, é promover tanto as interações anisotrópicas entre as nanopartículas de carbono quanto a cristalização das mesmas. [88]

Nosso grupo de pesquisa obteve, através do método de decomposição catalítica de hidrocarbonetos, MWCNTs preenchidos com ferro metálico, Fe_2O_3 e Fe_3O_4 sobre um substrato de PVG (*porous Vycor glass*), a partir da pirólise de ferroceno puro, ou de uma mistura de ferroceno/benzeno, em atmosfera de argônio. Em ambos os experimentos o catalisador foi utilizado em fase gasosa. O ferroceno puro foi sublimado e seu vapor foi arrastado de uma região do forno até outra através do fluxo de argônio. Neste caso, o ferroceno atuou tanto como catalisador (devido à presença do Fe) quanto como precursor (devido à presença dos anéis ciclopentadienilo), em um processo conhecido como *single source*. No segundo caso, o ferroceno atuando como catalisador e o benzeno como precursor foram introduzidos no reator através de um aerossol formado a partir da solução de ferroceno/benzeno. Este processo é conhecido como *spray pyrolysis*. [77,86,87]

1.10.3. Nucleação “in situ” de NTCs através da injeção de átomos de carbono em partículas metálicas

Este é um processo recentemente reportado, que ocorre em fase condensada, não havendo envolvimento de espécies gasosas. Tanto SWCNTs quanto MWCNTs podem ser obtidos a partir da irradiação de elétrons em MWCNTs cujas cavidades estão parcialmente preenchidas com metais de transição, a 600 °C. A irradiação de elétrons e as imagens do

crescimento dos NTCs foram realizadas em um microscópio eletrônico de transmissão (MET). Na Figura 22, a seqüência de imagens mostra o crescimento de um MWCNT a partir de um cristal contendo ferro e cobalto, que preenche parcialmente a cavidade de um MWCNT já formado.^[89]

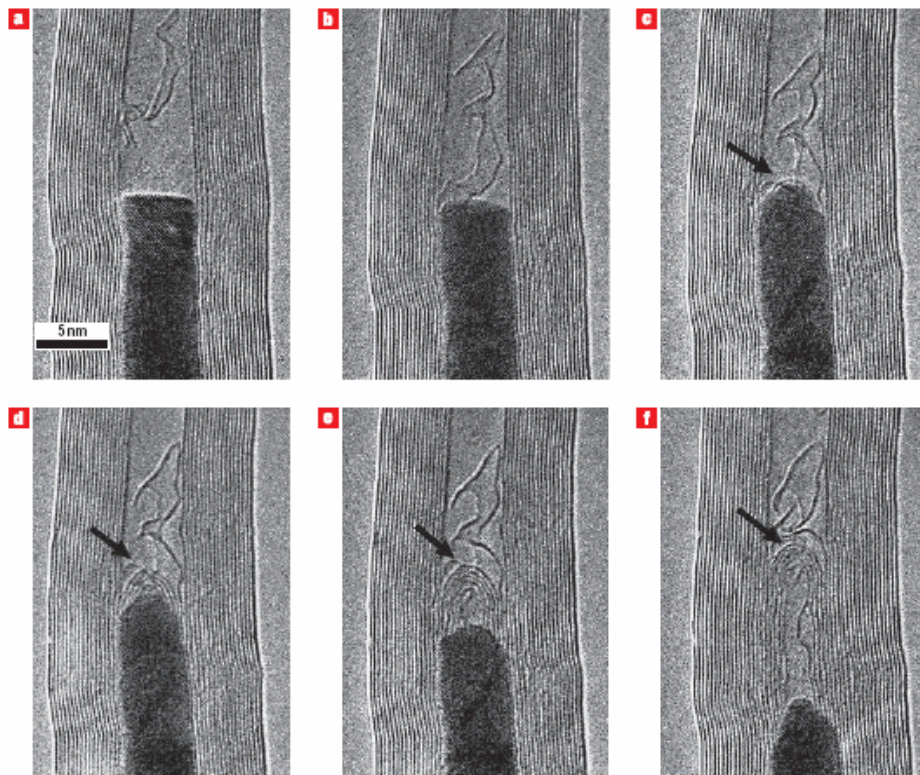


Figura 22: Imagens de HRTEM, mostrando o crescimento de um MWCNT a partir de um cristal contendo ferro e cobalto, que preenche parcialmente a cavidade de um MWCNT já formado.^[89]

O mecanismo proposto deste crescimento, esquematizado na Figura 23, é constituído pelas seguintes etapas: (1) átomos de carbono são retirados das camadas do MWCNT já existente, através do feixe de elétrons, e se “deslocam” em direção à partícula

metálica; (2) a superfície da partícula metálica, levemente plana, se torna convexa, e esta transformação parece ser necessária para a nucleação do NTC; (3) simultaneamente à etapa 2, a superfície da partícula metálica é recoberta por uma camada de carbono, formando um fulereno hemisférico; (4) nota-se o desenvolvimento de “degraus” na base da superfície convexa, de onde as camadas do novo MWCNT se originam; (5) átomos de carbono são injetados continuamente na partícula metálica, através da qual se difundem rapidamente e precipitam na forma de NTCs.^[89]

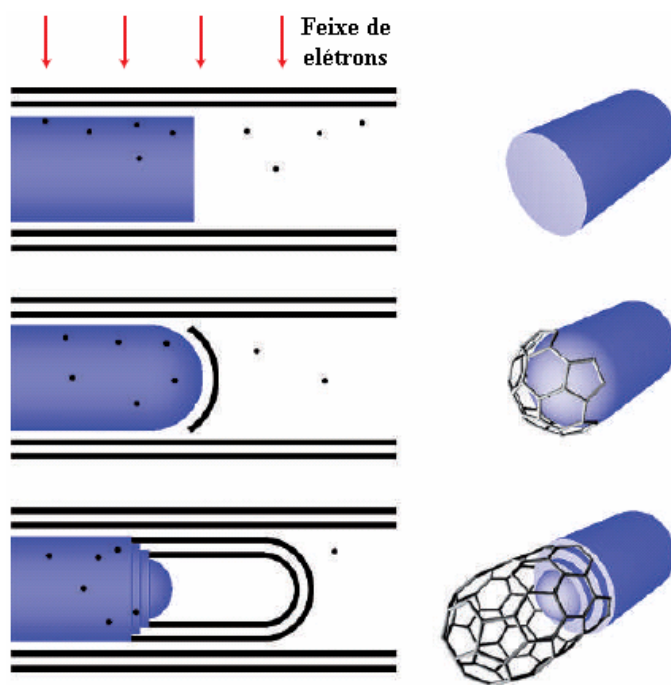


Figura 23: Proposta de mecanismo de crescimento de NTCs a partir da irradiação de elétrons.^[89]

O entendimento cada vez maior destes mecanismos pelos quais os NTCs se formam, bem como das condições experimentais envolvidas no processo de síntese, tais como fluxo de gás, pressão, temperatura, tipo de catalisador e de precursor, etc., pode fazer com que a

obtenção de nanotubos com características estruturais e morfológicas específicas seja reprodutível.^[9]

2. OBJETIVOS

2.1. Gerais

- Desenvolvimento de rotas alternativas para a síntese de NTCs em grande escala e com custo reduzido, através do método de decomposição catalítica de hidrocarbonetos.

2.2. Específicos

- Estudo da viabilidade de utilização de esponja de lã de aço comercial (como, por exemplo, Bombril[®]) como catalisador na síntese de NTCs;
- caracterização física da esponja de lã de aço comercial;
- purificação e caracterização dos materiais obtidos no processo de síntese.

3. EXPERIMENTAL

3.1. Reagentes

- Todos os reagentes de pureza analítica, ácido clorídrico (Carlo Erba), benzeno (Fluka), cicloexano (Synth), etanol (F. Maia), isopropanol (Carlo Erba), tolueno (Carlo Erba) e xileno (Carlo Erba), foram utilizados sem nenhum tratamento prévio;
- a solução aquosa de HCl foi preparada com água destilada;
- o argônio comercial (grau pureza = 99,9%) foi obtido da White Martins[®];
- o Bombril[®] foi cortado em pedaços com dimensões de 2,5 x 8,0 cm (\cong 0,2 g), e utilizado sem tratamento prévio.

3.2. Síntese de NTCs utilizando esponja de lã de aço comercial (Bombril[®]) como catalisador metálico

O aparato experimental utilizado na síntese dos NTCs está esquematizado na Figura 24. O Bombril[®] foi colocado em três regiões distintas dentro de um tubo de quartzo (36 mm de diâmetro, 750 mm de comprimento) e introduzido em um forno tubular com duas zonas independentes de aquecimento (F1 e F2). A este tubo de quartzo foi conectado um frasco contendo o precursor de carbono (benzeno, tolueno, cicloexano, xileno ou etanol), que já estava conectado a um cilindro de argônio.

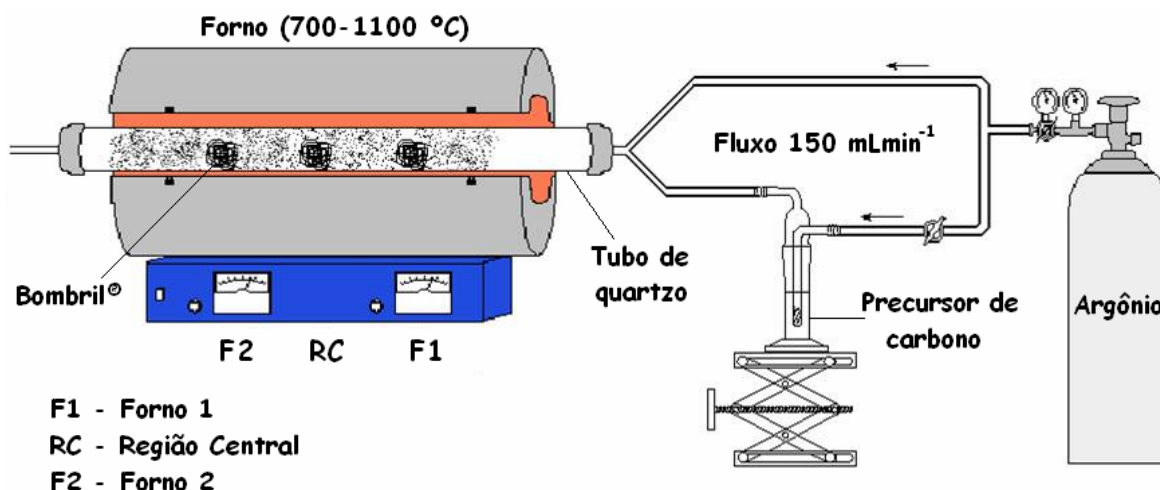


Figura 24: Esquema do aparato experimental utilizado na síntese de NTCs.

Por este sistema foi deixado passar um fluxo contínuo de argônio de 330 mLmin⁻¹ por 30 minutos, para a remoção de oxigênio. Em seguida, iniciou-se o aquecimento do forno a uma taxa de 50 °Cmin⁻¹. Quando a temperatura de pirólise (700, 900 ou 1100 °C) foi atingida, liberou-se imediatamente a passagem de argônio (150 mLmin⁻¹) pelo frasco contendo o precursor, gerando vapores que foram arrastados pelo fluxo de gás para dentro do tubo, ou, em algumas situações manteve-se o sistema aquecido na respectiva temperatura de pirólise pelo período de 30 minutos, previamente à passagem de argônio pelo frasco contendo o precursor. O tempo de passagem de vapor do precursor foi de 5, 30 ou 60 minutos. Decorrido este tempo, o fluxo de vapores do precursor foi interrompido, o sistema desligado e o forno resfriado naturalmente até a temperatura ambiente, sob fluxo de argônio. O volume de precursor utilizado nas sínteses foi de $\cong 5$ mL. Em alguns casos, após o tempo em que o precursor foi arrastado até o forno, o sistema foi mantido na respectiva temperatura de pirólise por 1 ou até 6 horas, sendo posteriormente desligado e resfriado à temperatura ambiente sob fluxo de argônio. Após a pirólise, retirou-se a esponja de lã de

aço do interior do tubo de quartzo e, na maioria das vezes, observou-se o depósito de um sólido preto característico de carbono sobre o catalisador. Cada síntese foi realizada duas vezes. A quantidade de material depositado na superfície do catalisador, bem como a região do forno onde este depósito é mais ou menos favorecido, varia de acordo com as condições de síntese empregadas, e foram todas determinadas após o processo.

3.3. Extração do material formado na superfície do catalisador

As amostras retiradas do forno após a síntese foram submetidas a um tratamento ácido ($\text{HCl } 2 \text{ molL}^{-1}$) com aquecimento e agitação, para a eliminação do catalisador (e também de possíveis óxidos e/ou espécies de carbono menos estáveis formadas durante o processo de síntese). Este tratamento foi conduzido através da imersão da amostra em 40 mL de solução de $\text{HCl } 2 \text{ molL}^{-1}$, mantida sob agitação magnética (Figura 25). O sistema foi aquecido a 60°C e, após 3 horas, um sólido preto estava suspenso em uma solução amarelada característica de ferro(III) (proveniente da oxidação do ferro metálico presente no Bombril[®]). O material insolúvel foi centrifugado, lavado com H_2O destilada, isolado e colocado na estufa a uma temperatura de $\cong 60^\circ\text{C}$ pelo período de 72 horas (Figura 25). Após este período, o material isolado foi guardado à temperatura ambiente e caracterizado por diferentes técnicas.

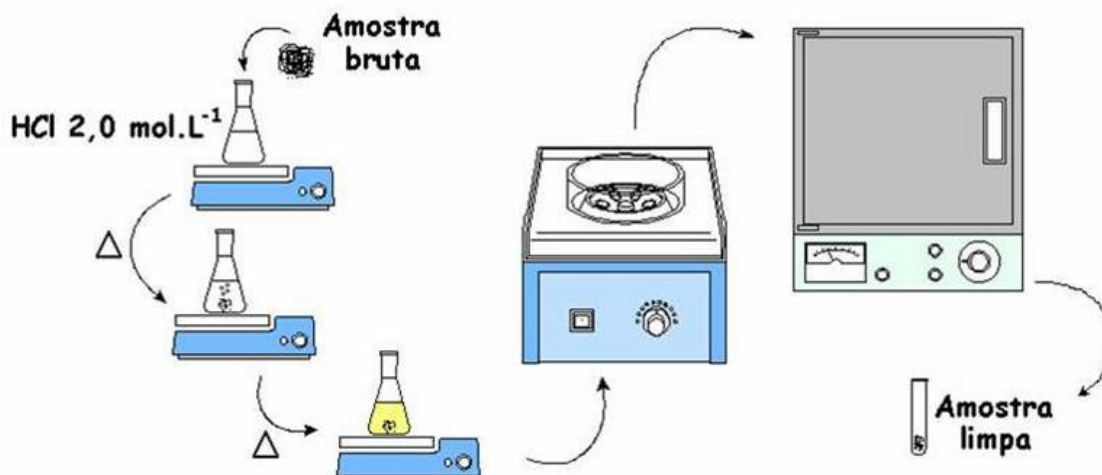


Figura 25: Procedimento experimental utilizado para a extração do material formado na superfície do catalisador.

3.4. Métodos de caracterização

Os difratogramas de raios X (DRX) foram obtidos em um difratômetro Shimadzu XRD – 6000, utilizando radiação Cu-K α ($\lambda = 0,15418$ nm), voltagem de 40 kV, corrente de 40 mA e velocidade de varredura de $0,02^{\circ}\text{s}^{-1}$ (em 2θ). As amostras foram preparadas prensando a amostra sólida em porta-amostra de vidro.

Os espectros Raman foram obtidos em um equipamento Renishaw Raman Imaging Microprobe System 3000 acoplado a um microscópio ótico. Este último foca a radiação incidente em uma área da amostra de aproximadamente $1\text{ }\mu\text{m}^2$. O laser utilizado foi o de Ar $^{+}$ (514 nm), com 20 mW de potência.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram obtidas em um equipamento Electron Microscope JEOL JEM 1200 operando entre 100 e 110 kV. As amostras foram preparadas adicionando-se uma gota das dispersões das mesmas em grades

de cobre recobertas com filme de carbono, seguido da secagem do solvente (isopropanol) ao ar e à temperatura ambiente. As imagens de MET, que serão apresentadas neste trabalho, são representativas de $\cong 40$ imagens para cada amostra.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas em um equipamento JEOL JSM 6360 LV operando em uma potência de feixe de 10 a 15 keV, com as amostras fixadas em porta-amostra de alumínio por fita adesiva. As imagens de MEV, que serão apresentadas neste trabalho, são representativas de $\cong 10$ imagens para cada amostra.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Esponja de lã de aço comercial como catalisador metálico

Como já visto anteriormente, dentre todos os métodos de síntese de NTCs a decomposição catalítica de hidrocarbonetos é a que possibilita a obtenção destes materiais em grande quantidade, associada a um custo reduzido. No entanto, mais esforços vêm sendo realizados a fim de que a produção dos NTCs seja cada vez menos dispendiosa. Uma proposta é a utilização de recursos alternativos àqueles normalmente utilizados nesta técnica. Necessariamente, partículas (suportadas, sublimadas ou em solução) contendo metais de transição são utilizadas como catalisadores para a decomposição de hidrocarbonetos. A substituição destas partículas por materiais de fácil disponibilidade comercial e baixo custo, como, por exemplo, esponja de lã de aço, representa uma boa alternativa, uma vez que a síntese de partículas catalisadoras em escala nanométrica, assim como sua deposição em substratos adequados, correspondem a etapas trabalhosas e de alto custo na síntese de NTCs através desta rota. Neste contexto, esponja de lã de aço comercial (Bombril[®]) se apresenta como um catalisador em potencial para a síntese de NTCs com um custo ainda mais reduzido. O Bombril[®] possui $\cong 98\%$ de ferro metálico em sua composição,^[90] e sabe-se que o ferro apresenta alta atividade catalítica no processo de decomposição de hidrocarbonetos e conseqüente formação de NTCs. Apesar de se tratar de um catalisador massivo e que não apresenta nenhum resultado prévio com relação à sua utilização na síntese de NTCs, a possibilidade de produzir um material tecnológico, a partir

de um catalisador de fácil disponibilidade comercial e de baixíssimo custo, motivou a realização deste trabalho.

Previamente à utilização do Bombril[®] como catalisador, este foi caracterizado por difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A Figura 26 mostra os difratogramas de raios X do Bombril[®] puro (a) e do Bombril[®] aquecido a 700 °C pelo período de 30 minutos, sob atmosfera de argônio comercial (b). O difratograma (a) revela que o material é constituído basicamente por ferro metálico na fase cúbica de corpo centrado.^[91] O difratograma (b) apresenta picos adicionais referentes a Fe_2O_3 ^[92] e Fe_3O_4 ^[93], indicando que o ferro sofreu uma oxidação parcial, decorrente da alta temperatura utilizada e da presença de oxigênio (em baixa concentração) no reator, uma vez que o argônio utilizado não é 100% puro. As atribuições dos picos observados nos difratogramas da Figura 26 encontram-se sumarizadas na Tabela 1.

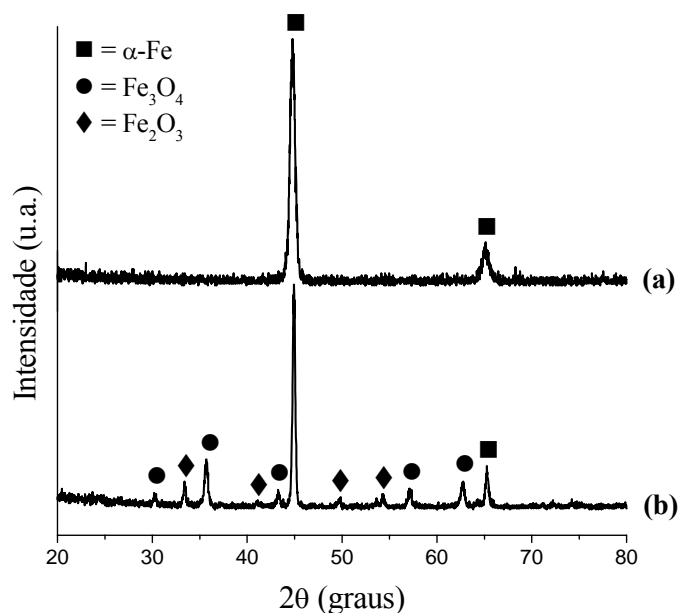


Figura 26: Difratogramas de raios X: (a) Bombril[®] puro; (b) Bombril[®] aquecido a 700 °C pelo período de 30 minutos, sob atmosfera de argônio comercial.

Tabela 1: Atribuições dos picos observados nos difratogramas de raios X do Bombril[®] puro e do Bombril[®] aquecido a 700 °C pelo período de 30 minutos, sob atmosfera de argônio comercial.

Amostra	d (Å)	Atribuição	h k l
Bombril [®] puro	2,02	α -Fe	1 1 0
	1,43	α -Fe	2 0 0
Bombril [®] /700 °C	2,97	Fe ₃ O ₄	2 2 0
	2,70	Fe ₂ O ₃	1 0 4
	2,53	Fe ₃ O ₄	3 1 1
	2,21	Fe ₂ O ₃	1 1 3
	2,10	Fe ₃ O ₄	4 0 0
	2,02	α -Fe	1 1 0
	1,84	Fe ₂ O ₃	0 2 4
	1,69	Fe ₂ O ₃	1 1 6
	1,61	Fe ₃ O ₄	5 1 1
	1,48	Fe ₃ O ₄	4 4 0
	1,43	α -Fe	2 0 0

Nas Figuras 27 e 28 estão apresentadas as imagens de MEV do Bombril[®] puro e do Bombril[®] aquecido a 700 °C pelo período de 30 minutos, sob atmosfera de argônio comercial, respectivamente. Em ambas as figuras, cada imagem de MEV se refere à superfície de um único fio de Bombril[®].

Através das imagens presentes na Figura 27 pode-se observar que a superfície do Bombril[®] puro é homogênea, apresentando uma certa irregularidade morfológica, na forma de uma pequena rugosidade.

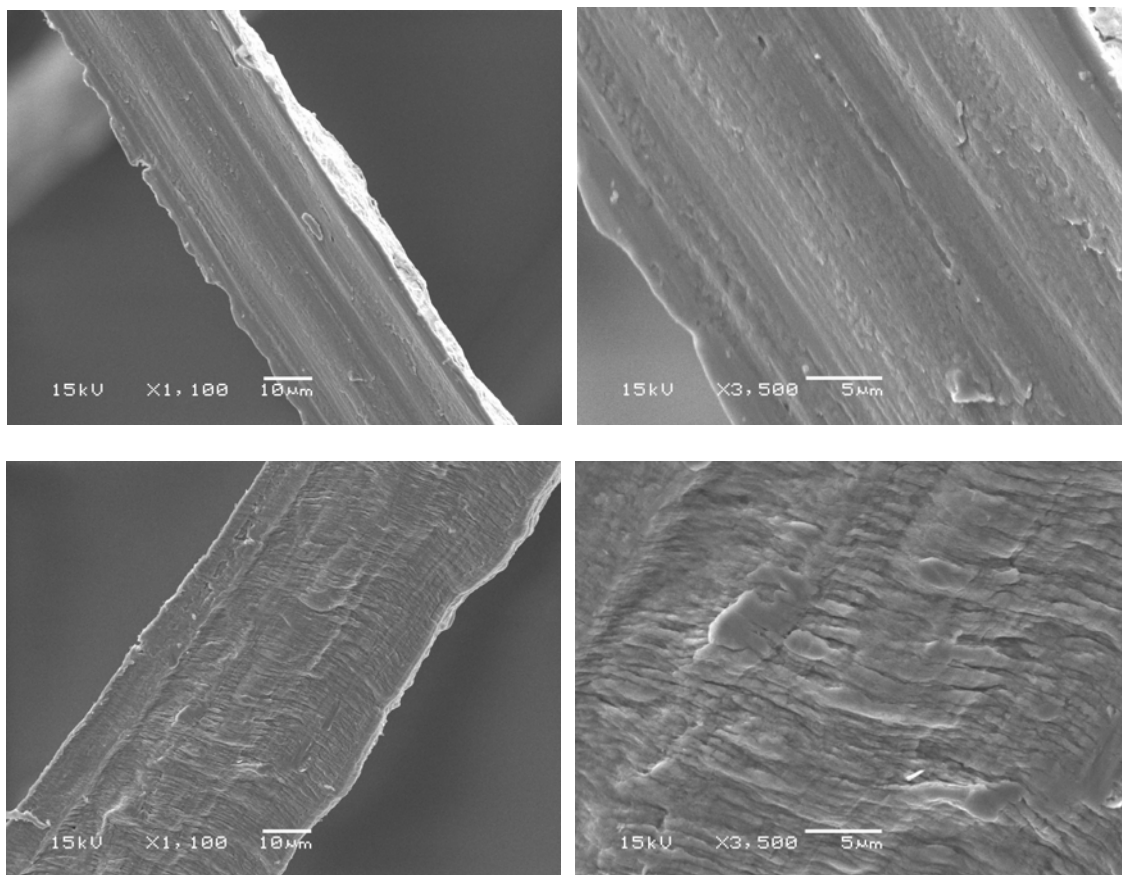


Figura 27: Imagens de MEV do Bombril® puro.

O Bombril® submetido a tratamento térmico (700 °C) pelo período de 30 minutos, sob atmosfera de argônio comercial, sofre alterações em sua superfície, como pode ser observado nas imagens de MEV da Figura 28. A presença, em maior quantidade, de “grãos” ou rugosidades na superfície do Bombril® pode ser decorrente de uma tensão provocada pela alta temperatura à qual o material foi submetido, ou da oxidação parcial que resulta na formação de óxidos de ferro.

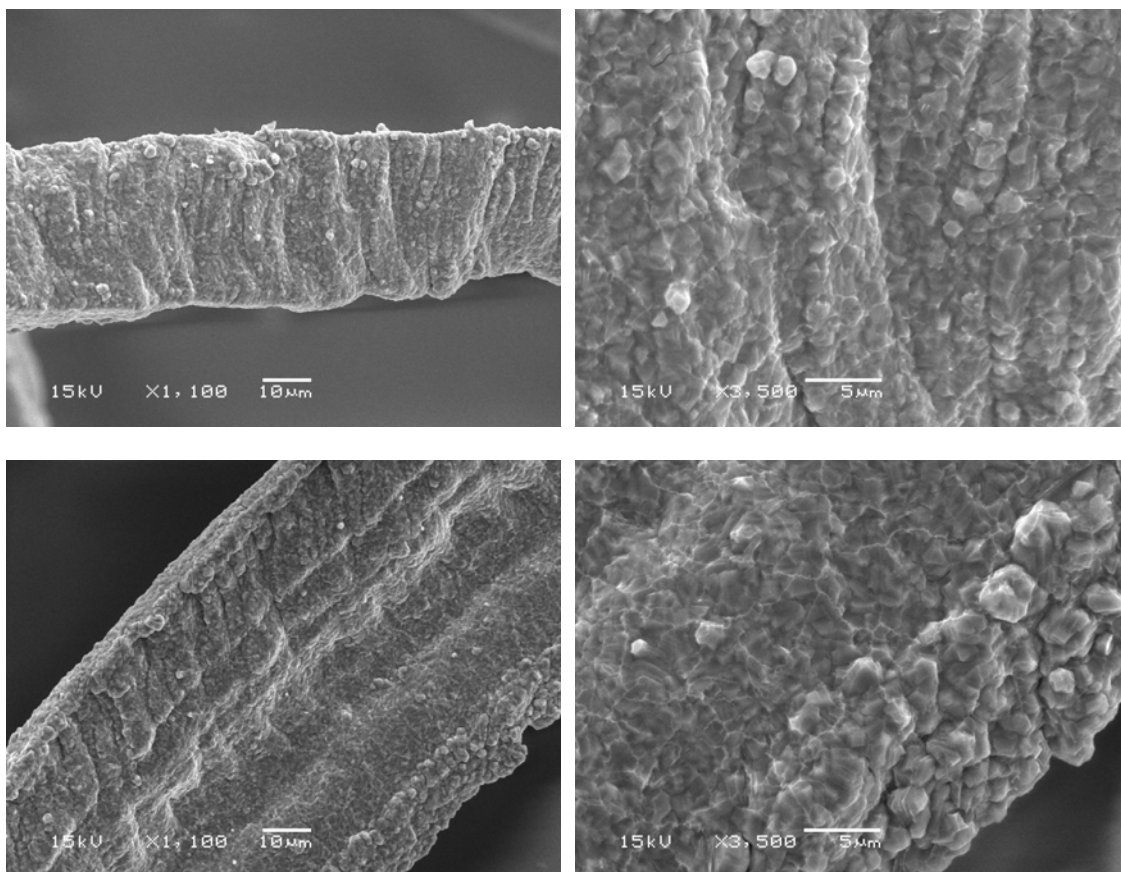


Figura 28: Imagens de MEV do Bombril[®] aquecido a 700 °C pelo período de 30 minutos, sob atmosfera de argônio comercial.

O tratamento do Bombril[®] puro em solução de HCl 2 molL⁻¹ a 60 °C leva à sua completa dissolução em \cong 1 hora, originando uma solução amarela característica de cátions Fe³⁺. Nenhum resíduo insolúvel foi detectado após este tratamento ácido.

4.2. Estudo inicial do precursor de carbono

Iniciamos o estudo deste sistema utilizando esponja de lã de aço comercial como catalisador, realizando sínteses com três diferentes precursores de carbono (cicloexano,

benzeno e tolueno), temperatura de pirólise de 900 °C e tempo de arraste do precursor de 30 minutos. Para cada procedimento experimental utilizou-se três amostras de Bombril[®] puro, dispostas em regiões distintas do forno. Com o término da pirólise dos precursores, pôde-se observar que a superfície do Bombril[®], além da superfície do tubo de quartzo, estava recoberta por carbono, conforme pode ser visualizado na Figura 29. Consequentemente, cada síntese deu origem a três amostras de carbono (extraídas da superfície do catalisador), referentes às três regiões do forno (F1, RC e F2), exceto a síntese com tolueno onde a amostra na região F2 não apresentou depósito de material sobre a superfície do Bombril[®]. As amostras foram identificadas de acordo com as condições de síntese (Precursor/Temperatura/Região do forno) e foram caracterizadas por difração de raios X, espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de transmissão. As condições experimentais, bem como as massas de Bombril[®] puro utilizadas nas três sínteses, do Bombril[®] após a pirólise dos precursores e dos produtos obtidos após a dissolução do catalisador, estão apresentadas na Tabela 2.

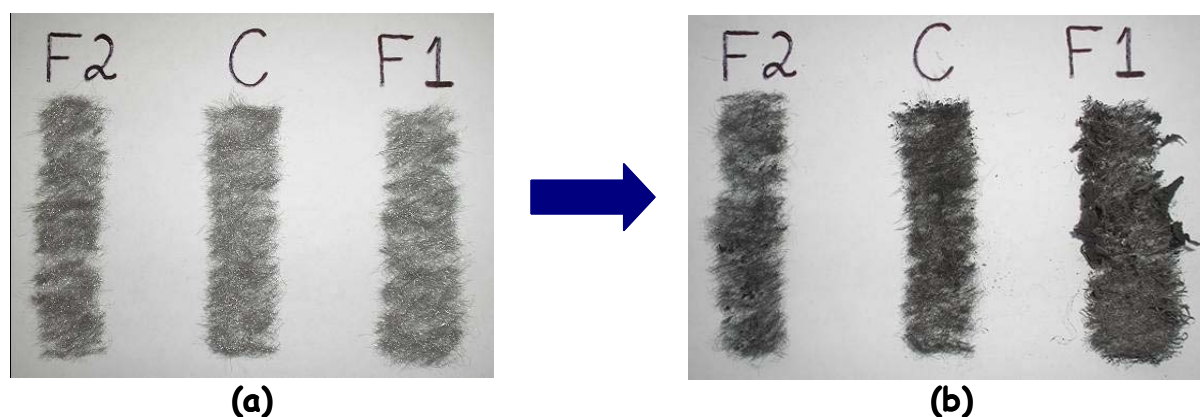


Figura 29: Superfície do Bombril[®] antes (a) e após (b) o processo de pirólise.

Tabela 2: Condições experimentais referentes às sínteses utilizando cicloexano, tolueno e benzeno como precursores de carbono, temperatura de pirólise de 900 °C e passagem do precursor por 30 minutos, iniciada imediatamente após o reator atingir a temperatura final.

Amostra	Precursor	Região do Forno	Massa do catalisador (g)	Massa após a pirólise (g)	Massa do produto final (g)
Cicloexano/900/F1	Cicloexano	F1	0,2132	0,2382	0,0140
Cicloexano/900/RC	Cicloexano	RC	0,2128	0,2374	0,0136
Cicloexano/900/F2	Cicloexano	F2	0,2113	0,2266	0,0076
Benzeno/900/F1	Benzeno	F1	0,2155	0,2629	0,0248
Benzeno/900/RC	Benzeno	RC	0,2132	0,2874	0,0433
Benzeno/900/F2	Benzeno	F2	0,2143	0,2307	0,0114
Tolueno/900/F1	Tolueno	F1	0,2132	0,2295	0,0090
Tolueno/900/RC	Tolueno	RC	0,2122	0,2296	0,0129
Tolueno/900/F2	Tolueno	F2	0,2115	0,2127	-----

Dentre todas as amostras, uma foi escolhida de forma aleatória para se mostrar por DRX (Figura 30) o comportamento da mesma, anterior e posteriormente ao tratamento com HCl. A amostra em questão foi obtida no Forno 2, a partir da pirólise do cicloexano. Como observado anteriormente, o difratograma do Bombril[®] puro (Figura 26 (a) – pág. 42) apresenta picos referentes ao ferro metálico. No difratograma da amostra Bombril/Cicloexano/900/F2 (Figura 30 (a)), anterior ao tratamento ácido, observa-se o pico do ferro metálico presente no catalisador, um conjunto de picos referentes a Fe_3C ^[94] formado durante a pirólise do cicloexano, e principalmente o pico referente aos planos (002) do grafite^[95], indicando que o material depositado na superfície do Bombril[®] possui estrutura gráfica. No difratograma da amostra Cicloexano/900/F2 (Figura 30 (b)), posterior ao tratamento ácido, pode-se observar que o material extraído da superfície do catalisador é constituído essencialmente por carbono gráfico, e que apesar de ainda se detectar, em baixa intensidade, a presença de picos relativos a $\alpha\text{-Fe}$ e Fe_3C , grande parte

destas espécies menos estáveis de carbono e ferro foram dissolvidas em meio ácido com aquecimento.

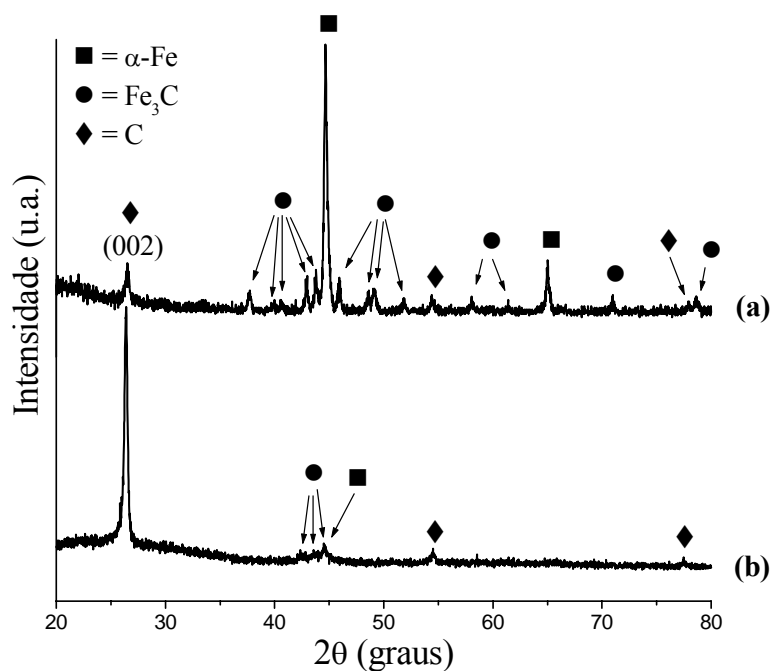


Figura 30: Difratogramas de raios X: (a) Bombril/Cicloexano/900/F2; (b) Cicloexano/900/F2.

O comportamento observado na Figura 30 foi reprodutível para todas as amostras obtidas neste trabalho, ou seja, detectaram-se, no material bruto após a pirólise, picos referentes a carbono grafítico, Fe_3C e α -Fe, e somente o material grafítico foi recuperado após o tratamento ácido, com traços de Fe_3C e α -Fe. Desta forma, estes dados não serão apresentados, e a discussão se dará, a partir deste momento, somente com o material insolúvel resultante do tratamento da amostra com HCl. As atribuições dos picos observados nos difratogramas da Figura 30 encontram-se sumarizadas na Tabela 3.

Tabela 3: Atribuições dos picos observados nos difratogramas de raios X das amostras Bombril/Cicloexano/900/F2 e Cicloexano/900/F2.

Amostra	d (Å)	Atribuição	h k l
Bombril/Cicloexano/900/F2	3,40	C	0 0 2
	2,38	Fe ₃ C	2 1 0
	2,26	Fe ₃ C	0 0 2
	2,22	Fe ₃ C	2 0 1
	2,11	Fe ₃ C	2 1 1
	2,07	Fe ₃ C	1 0 2
	2,02	α-Fe	1 1 0
	2,01	Fe ₃ C	0 3 1
	1,98	Fe ₃ C	1 1 2
	1,87	Fe ₃ C	1 3 1
	1,85	Fe ₃ C	2 2 1
	1,76	Fe ₃ C	1 2 2
	1,68	C	0 0 4
	1,59	Fe ₃ C	3 0 1
	1,51	Fe ₃ C	2 2 2
	1,43	α-Fe	2 0 0
	1,33	Fe ₃ C	1 2 3
	1,23	C	1 1 0
	1,22	Fe ₃ C	1 3 3
Cicloexano/900/F2	3,40	C	0 0 2
	2,11	Fe ₃ C	2 1 1
	2,07	Fe ₃ C	1 0 2
	2,02	α-Fe	1 1 0
	2,01	Fe ₃ C	0 3 1
	1,68	C	0 0 4
	1,23	C	1 1 0

Os difratogramas de raios X das amostras extraídas do catalisador e provenientes da pirólise de cicloexano, benzeno e tolueno, nas três regiões do reator, estão apresentados nas Figuras 31, 32 e 33 respectivamente. Todos os difratogramas apresentam o pico referente à separação entre os planos (002) do grafite. Este pico indica que a amostra possui estrutura gráfica, e consequentemente representa um indício da possível formação de MWCNTs, uma vez que a separação existente entre as camadas concêntricas de grafeno presentes no

MWCNT é de 0,34 nm, valor muito próximo da distância entre os planos basais do grafite, 0,335 nm. Os difratogramas também mostram um conjunto de picos de baixa intensidade referentes a Fe_3C e ferro metálico (Figura 33, imagem ampliada), além dos picos referentes aos planos (004) e (110) do grafite^[95], sendo que a ocorrência deste último é detectada somente em algumas amostras.

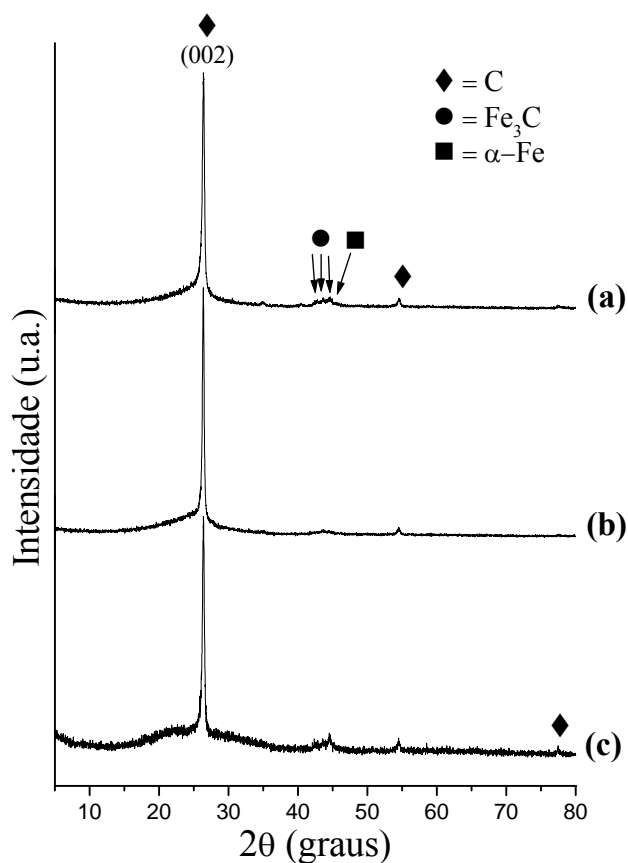


Figura 31: Difratograma de raios X: (a) Cicloexano/900/F1; (b) Cicloexano/900/RC; (c) Cicloexano/900/F2.

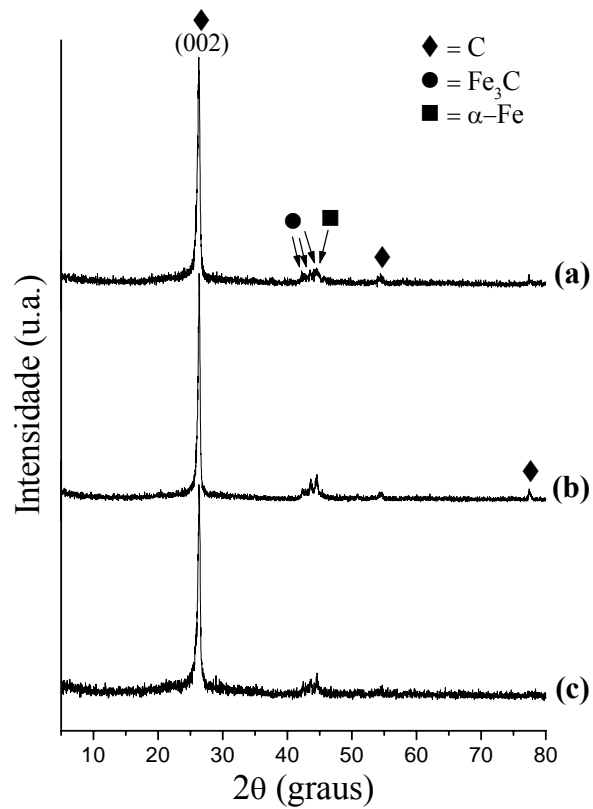


Figura 32: Difrátogramas de raios X: (a) Benzeno/900/F1; (b) Benzeno/900/RC; (c) Benzeno/900/F2.

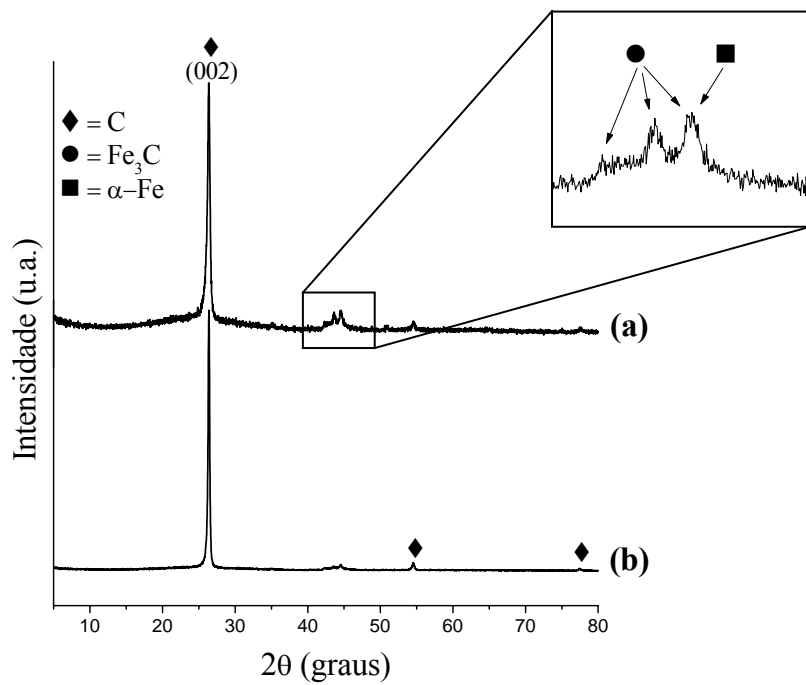


Figura 33: Difrátogramas de raios X: (a) Tolueno/900/F1; (b) Tolueno/900/RC.

A espectroscopia Raman é uma técnica extremamente útil na caracterização de materiais carbonáceos, e como tal será amplamente utilizada neste trabalho. Algumas considerações a respeito dos espectros Raman de diferentes materiais à base de carbono sp^2 serão sumarizadas a seguir.

A Figura 34 apresenta os espectros Raman de diferentes alótropos de carbono com hibridização sp^2 : carbono vítreo^[10], grafite pirolítico altamente orientado (HOPG), grafite, MWCNT obtido pelo método de *spray pyrolysis*^[87] e MWCNT obtido pelo método do arco elétrico.

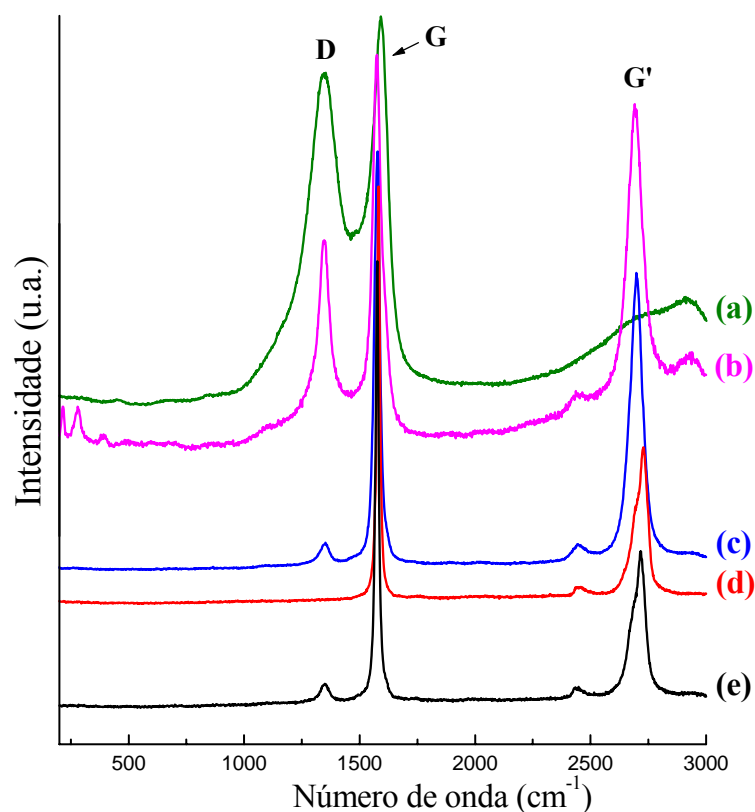


Figura 34: Espectros Raman: (a) carbono vítreo; (b) MWCNTs obtidos pelo método de *spray pyrolysis*; (c) MWCNTs obtidos pelo método arco elétrico; (d) HOPG; (e) grafite.

Na Figura 34 observam-se algumas semelhanças e diferenças entre os diferentes espectros, listadas a seguir:^[96-98]

i. todos os espectros apresentam uma banda em $\cong 1580 \text{ cm}^{-1}$. Esta banda, denominada de banda G (Figura 35), característica de todo material carbonáceo com hibridização sp^2 , é devida aos modos de estiramento C-C destas estruturas. A intensidade e posição desta banda fornecem informações a respeito do grau de grafitização da amostra. Em geral esta se alarga e se desloca para maiores números de onda com a diminuição do grau de grafitização da amostra;

ii. uma banda em $\cong 1350 \text{ cm}^{-1}$, com intensidade bastante variada, é detectada em todos os espectros, exceto no da amostra HOPG. Esta banda, conhecida como banda D (Figura 35), é uma banda proibida, e sua presença está relacionada à quebra de regra de seleção devido à presença de defeitos estruturais, ou a partículas de tamanho muito reduzido (efeito de borda). A banda D é um forte indicativo do grau de desordem estrutural da amostra, daí o fato de ser ausente no HOPG (altamente organizado) e ter sua intensidade extremamente elevada no carbono vítreo (alto grau de desordem). O grau de desordem estrutural em amostras com estas características é geralmente expresso pelas razões das áreas das bandas D e G, I_D/I_G . Logicamente, quanto menor o valor de I_D/I_G , maior o grau de organização estrutural da amostra;

iii. uma outra banda comum na maioria dos espectros presentes na Figura 34 aparece em $\cong 2700 \text{ cm}^{-1}$, e é conhecida como banda G'. Esta banda é característica de materiais grafiticos e está relacionada à organização estrutural no plano bidimensional (grafeno). Note que esta banda não aparece no espectro do carbono vítreo, que não possui organização estrutural no plano. Esta banda ocorre na forma de uma banda simétrica e bastante intensa

para o grafeno, e para MWCNTs e SWCNTs. Em MWCNTs esta banda ocorre em números de onda geralmente inferiores a 2700 cm^{-1} (Figura 36). No espectro de amostras tridimensionalmente ordenadas, como no caso do grafite e do HOPG, esta banda se apresenta desdobrada^[99-101], com menor intensidade, e deslocada para maiores números de onda (Figura 36). Este desdobramento está relacionado com o empilhamento ABABAB (no eixo c) das camadas de grafeno, e indica o alto grau de organização destas amostras. Os principais dados extraídos dos espectros Raman presentes na Figura 34 estão sumarizados na Tabela 4.

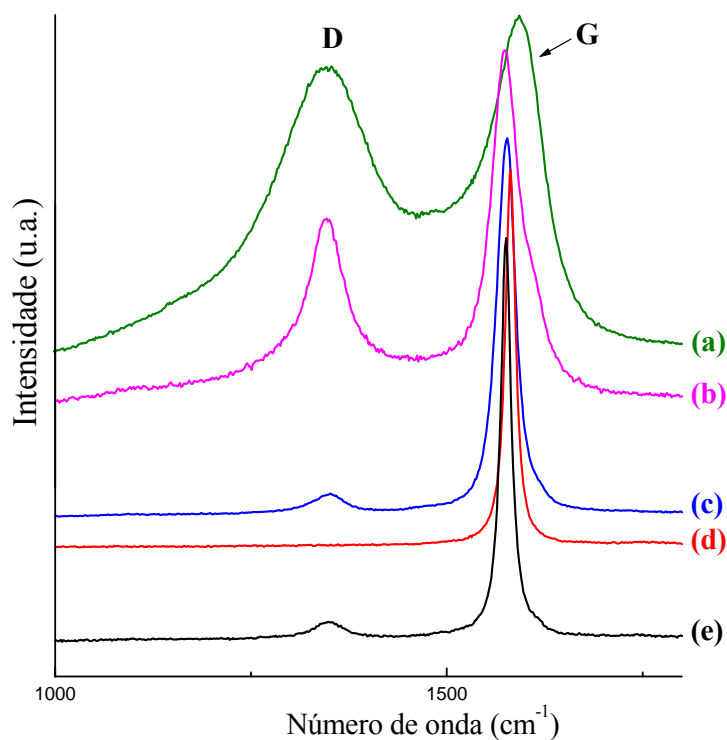


Figura 35: Espectros Raman: (a) carbono vítreo; (b) MWCNTs obtidos pelo método de *spray pyrolysis*; (c) MWCNTs obtidos pelo método arco elétrico; (d) HOPG; (e) grafite; evidenciando as bandas D e G.

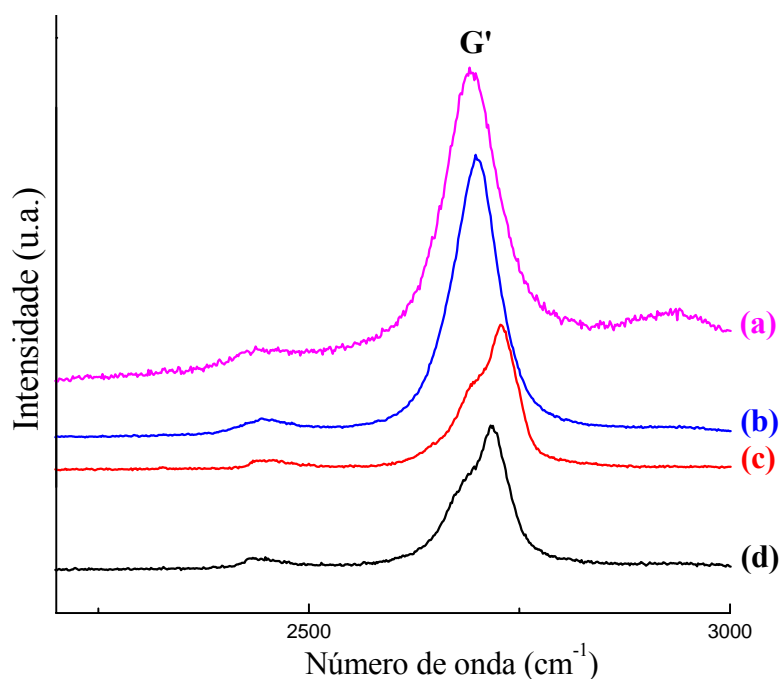


Figura 36: Espectros Raman: (a) MWCNTs obtidos pelo método de *spray pyrolysis*; (b) MWCNTs obtidos pelo método arco elétrico; (c) HOPG; (d) grafite; evidenciando a banda G'.

Tabela 4: Valores de número de onda referentes às bandas D, G e G' e valores de I_D/I_G referentes a carbono vítreo, MWCNTs obtidos pelo método de *spray pyrolysis*, MWCNTs obtidos pelo método arco elétrico, HOPG e grafite.

Amostra	Banda D (cm ⁻¹)	Banda G (cm ⁻¹)	Banda G' (cm ⁻¹)	I_D/I_G
Carbono vítreo	1348	1590	-----	1,13
MWCNTs _{spray}	1346	1575	2693	0,49
MWCNTs _{arco}	1349	1576	2698	0,06
HOPG	-----	1581	2728	0
Grafite	1348	1575	2717	0,12

Voltemos agora para as amostras obtidas neste trabalho. A amostra obtida no Forno 2 a partir da pirólise do cicloexano foi escolhida novamente, para se mostrar, por espectroscopia Raman, seu comportamento antes e depois do tratamento com HCl. Os espectros das amostras Bombril/Cicloexano/900/F2 e Cicloexano/900/F2, representados nas Figuras 37 (a) e (b) respectivamente, confirmam que o material depositado na superfície do catalisador possui estrutura grafítica. Em ambos os espectros observa-se a presença da banda D ($\cong 1350 \text{ cm}^{-1}$), indicando a ocorrência de defeitos (*dangling bonds*, heptágonos, pentágonos, entre outros) na rede cristalina tridimensional do material, e também que o material está em escala de tamanho reduzido (efeito de borda); a banda G ($\cong 1580 \text{ cm}^{-1}$) característica de materiais a base de carbono com hibridização sp^2 ; e a banda G' ($\cong 2700 \text{ cm}^{-1}$) característica de materiais a base de carbono com estrutura grafítica bem organizada, cuja intensidade está relacionada à organização estrutural dos átomos de carbono no plano bidimensional. A ocorrência destas bandas pode significar a presença de MWCNTs, além de outras estruturas grafíticas nas amostras.

No detalhe da Figura 37 (região ampliada) nota-se a presença de bandas pouco intensas e de menor energia, referentes a óxido de ferro, indicando que o catalisador sofreu uma pequena oxidação durante o processo de pirólise. Estas bandas estão ausentes do espectro Raman das amostras obtidas após o tratamento ácido, uma vez que o óxido de ferro formado durante o processo de síntese se dissolveu completamente em meio ácido com aquecimento.

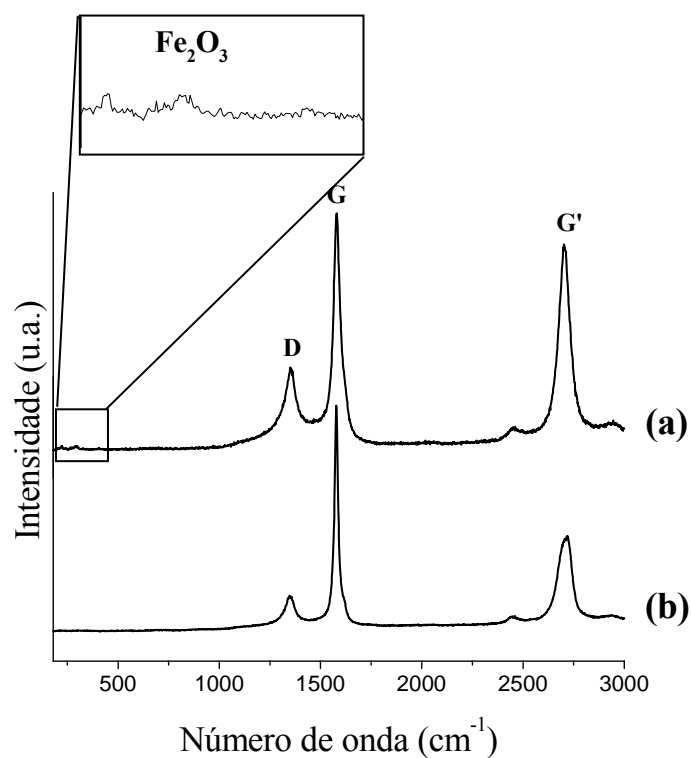


Figura 37: Espectros Raman: (a) Bombril/Cicloexano/900/F2; (b) Cicloexano/900/F2.

Como o comportamento observado na Figura 37 foi reprodutível para todas as amostras obtidas neste trabalho, a partir deste momento a discussão se dará somente com o material insolúvel resultante do tratamento da amostra com HCl. Os espectros Raman das amostras extraídas do catalisador e provenientes da pirólise de cicloexano, benzeno e tolueno estão apresentados na Figura 38, 39 e 40 respectivamente. Em todos os espectros estão presentes as bandas D, G e G', atribuídas a material gráfico.

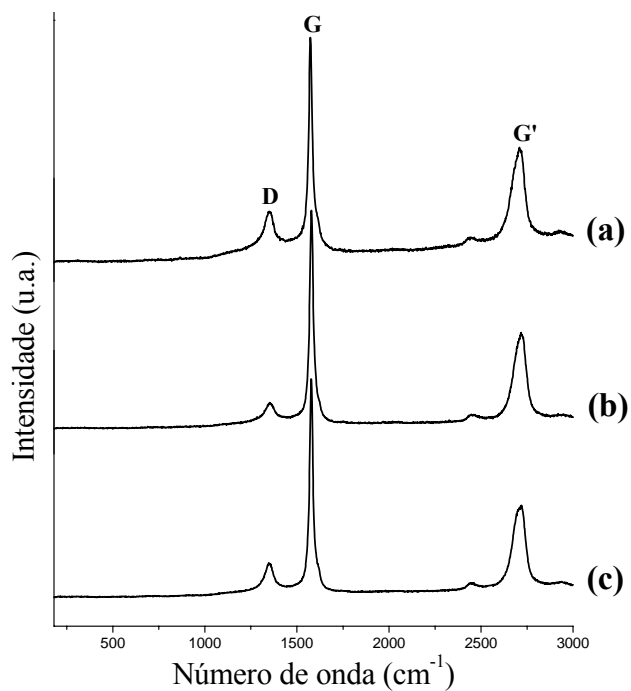


Figura 38: Espectros Raman: (a) Cicloexano/900/F1; (b) Cicloexano/900/RC; (c) Cicloexano/900/F2.

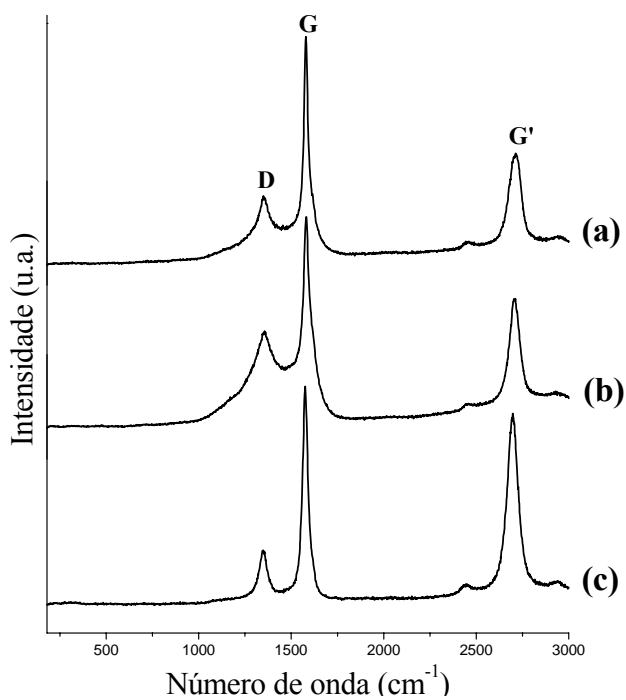


Figura 39: Espectros Raman: (a) Benzeno/900/F1; (b) Benzeno/900/RC; (c) Benzeno/900/F2.

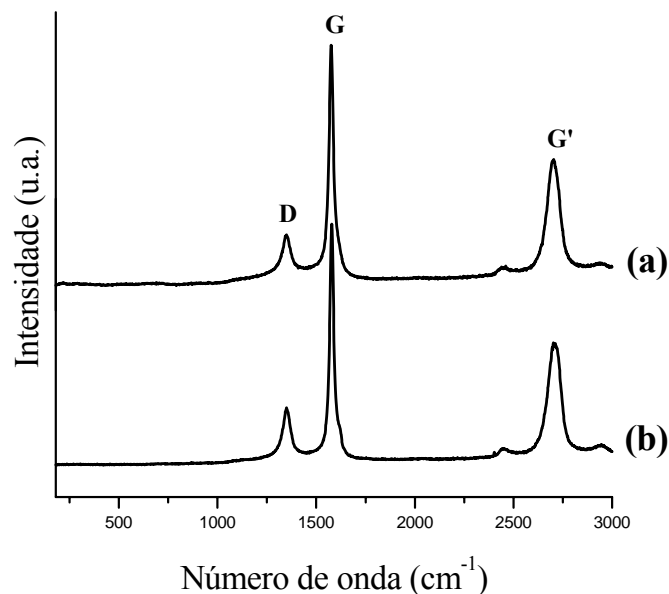


Figura 40: Espectros Raman: (a) Tolueno/900/F1; (b) Tolueno/900/RC.

Estes espectros também podem fornecer informações relacionadas com o grau de grafitação das amostras, ou seja, quais são mais ou menos organizadas estruturalmente. Uma forma de se obter tais informações é a partir da razão I_D/I_G . Esta razão, determinada por deconvolução Lorentziana, relaciona as áreas da banda D e da banda G. Quanto menor o valor de I_D/I_G , mais grafitado é o material formado. Além disso, outro meio de se obter estas informações é a partir da frequência da banda D e da banda G. Materiais mais grafitados têm as frequências destas bandas deslocadas para menores valores.

Os valores de número de onda referentes às bandas D, G e G', bem como os valores de I_D/I_G para todas as amostras, estão representados na Tabela 5. Nota-se que a amostra Benzeno/900/F2 apresenta o comportamento mais diferenciado (menores valores de frequência para as bandas D, G, e principalmente G').

Tabela 5: Valores de número de onda referentes às bandas D, G e G' e valores de I_D/I_G das amostras referentes às sínteses utilizando cicloexano, tolueno e benzeno como precursores de carbono, temperatura de pirólise de 900 °C e passagem do precursor por 30 minutos, iniciada imediatamente após o reator atingir a temperatura final.

Amostra	Banda D (cm⁻¹)	Banda G (cm⁻¹)	Banda G' (cm⁻¹)	I_D/I_G
Cicloexano/900/F1	1351	1574	2709	0,72
Cicloexano/900/RC	1353	1579	2718	0,25
Cicloexano/900/F2	1349	1578	2710	0,35
Benzeno/900/F1	1352	1580	2710	0,57
Benzeno/900/RC	1356	1581	2708	1,63
Benzeno/900/F2	1349	1576	2697	0,33
Tolueno/900/F1	1350	1576	2703	0,30
Tolueno/900/RC	1350	1579	2707	0,41

Nos espectros das amostras provenientes da síntese utilizando benzeno, por exemplo, nota-se que no caso da amostra obtida no Forno 2, tanto a banda D quanto a banda G estão levemente deslocadas para menores valores de número de onda, quando comparado com as amostras obtidas no Forno 1 e na região central do forno. Com relação à razão I_D/I_G , o menor valor também é referente à amostra Benzeno/900/F2 (Tabela 5). Consequentemente espera-se que a amostra produzida no Forno 2 seja mais grafítizada do que as outras produzidas tanto no Forno 1 quanto na região central do reator.

A amostra Benzeno/900/F2 também se destacou entre as amostras obtidas a partir da pirólise do benzeno a 900 °C, devido à localização da banda G' em menor valor de energia, 2697 cm^{-1} . O deslocamento desta banda para valores abaixo de 2700 cm^{-1} é um indício de que a amostra pode ser formada por MWCNTs, como observado na Figura 36.

A análise dos dados de espectroscopia Raman (bandas D, G e G', e I_D/I_G) foi realizada com todas as amostras obtidas durante a realização deste projeto, com o intuito de se identificar, em cada síntese, qual amostra apresentava menor número de defeitos estruturais, e qual teria maior chance de ser formada por NTCs. Após esta identificação, as amostras foram analisadas por MET. A seleção de amostras para a análise de MET foi necessária, uma vez que a análise de todas seria inviável. Os dados de espectroscopia Raman presentes na Tabela 5 nos conduziram a escolher as amostras Benzeno/900/F2, Cicloexano/900/F2 e Tolueno/900/F1 para a análise de MET.

As imagens de MET da amostra Cicloexano/900/F2 (Figura 41), revelam um aglomerado de espécies de carbono sem organização espacial e sem a presença de NTCs.

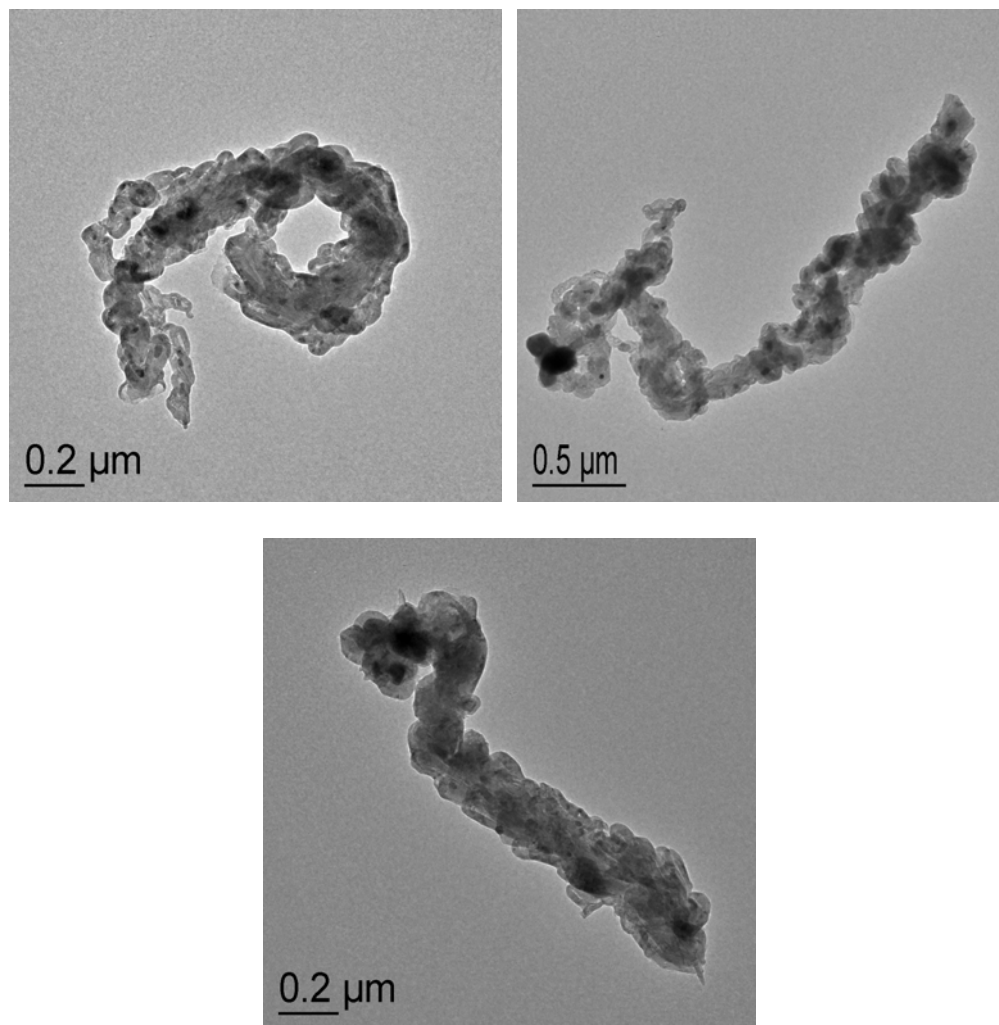


Figura 41: Imagens de MET da amostra Cicloexano/900/F2.

Para a amostra Tolueno/900/F1, pôde-se observar através de MET a presença de um MWCNT bastante defeituoso e com uma pequena parte de sua cavidade preenchida (Figura 42 (a)). As Figuras 42 (b) e (c) mostram unidades de carbono reunidas sem organização espacial. Estas unidades se apresentam ocas e também preenchidas provavelmente com espécies de ferro, devido ao alto contraste observado.

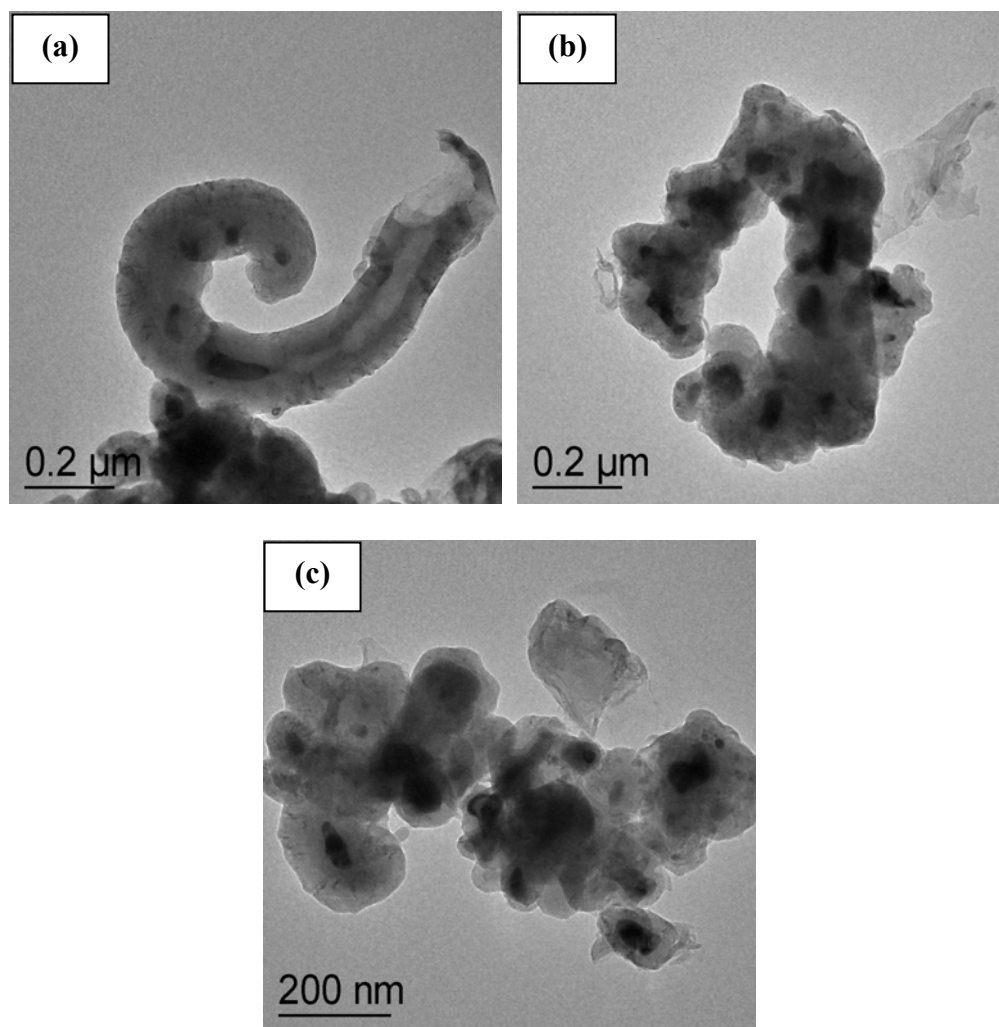


Figura 42: Imagens de MET da amostra Tolueno/900/F1.

Através das imagens de MET da amostra Benzeno/900/F2 (Figura 43) pode-se observar uma mistura de materiais à base de carbono. O contraste nas imagens revela a presença de um material mais pesado (região escura) e com um fator de espalhamento maior do que o carbono (região mais clara). Provavelmente, este material deve ser ferro metálico ou carbeto de ferro, ambos identificados por DRX.

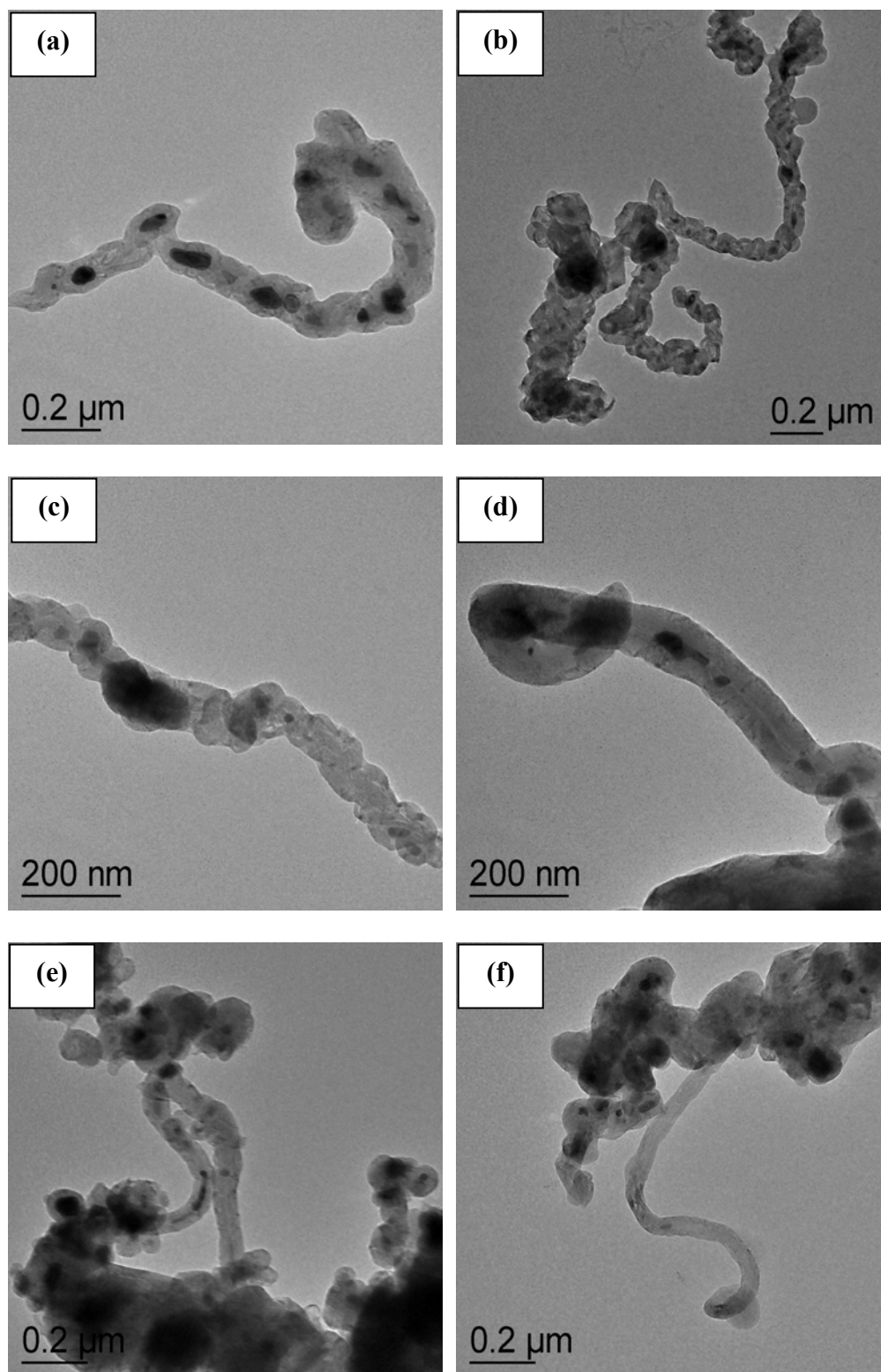
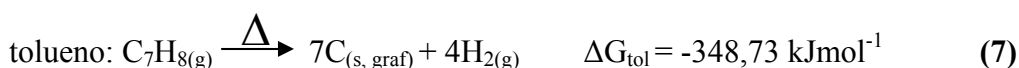
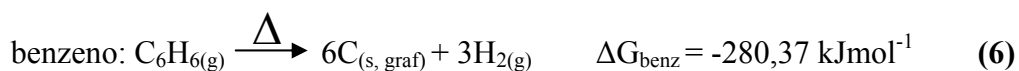
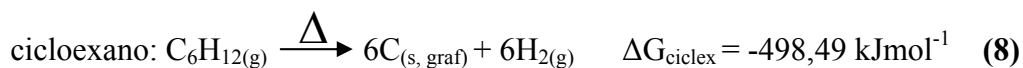


Figura 43: Imagens de MET da amostra Benzeno/900/F2.

As imagens (a), (b) e (c) da Figura 43 mostram uma grande quantidade de unidades de carbono, preenchidas ou não por espécies de ferro, que se ligam umas as outras formando filamentos de carbono com estrutura tipo “corrente”.^[102] As unidades parecem estar se aglomerando ou sinterizando, a ponto de formar um tubo. A imagem (d) da Figura 43 mostra o detalhe de um único nanotubo de carbono. Este se trata de um MWCNT com diâmetro próximo de 100 nm. Nota-se também, por diferença de contraste, que este MWCNT possui uma pequena parte de sua cavidade preenchida por espécies de ferro. As imagens (e) e (f) da Figura 43 mostram nanotubos de carbono misturados com aglomerados de unidades de carbono. As imagens presentes na Figura 43 indicam que a amostra Benzeno/900/F2 é bastante heterogênea, sendo formada por aglomerados de estruturas grafíticas e alguns MWCNTs.

A análise das amostras Cicloexano/900/F2, Benzeno/900/F2 e Tolueno/900/F1 por MET e por espectroscopia Raman não deixa dúvidas que dentre os três precursores de carbono utilizados, nas condições empregadas neste trabalho, o benzeno é o que apresenta o melhor potencial para produzir NTCs. Este resultado empírico pode ser suportado por dados termodinâmicos, através de cálculos de energia livre das reações de decomposição (ΔG_{dec}) dos três precursores, a 900 °C, associados a fatores cinéticos. Levando-se em conta uma conversão total dos precursores a carbono sólido na fase grafite e H₂ em fase gasosa, as reações de decomposição térmica do benzeno, tolueno e cicloexano podem ser representadas, respectivamente, da seguinte maneira:





Os valores de ΔG para as três reações representadas anteriormente, a 900 °C, foram calculados a partir dos dados termodinâmicos de ΔG e ΔH disponíveis a 298 K e de ΔC_p disponíveis a 800 K , utilizando-se a seguinte equação:

$$\Delta G(T_2) = [T_2 \Delta G(T_1) / T_1] + [\Delta H(T_1) (1 - T_2 / T_1)] - [T_2 \Delta C_p \ln(T_2 / T_1)] + [\Delta C_p (T_2 - T_1)] \quad (9)$$

onde $T_1 = 25 \text{ °C}$ (298,15 K), $T_2 = 900 \text{ °C}$ (1173,15 K), e $\Delta G(T_2)$ representa a energia livre de decomposição dos três precursores de carbono, a 900 °C, de acordo com as equações (6), (7) e (8). Esta equação foi deduzida a partir das equações de Gibbs-Helmholtz^[103] (10) e Kirchhoff^[103] (11):

$$(\partial(\Delta G / T) / \partial T) = - \Delta H / T^2 \quad (10)$$

$$\Delta H(T) = \Delta H(T_1) + \Delta C_p (T - T_1) \quad (11)$$

Na Tabela 6 estão presentes os valores dos parâmetros utilizados na equação (9) para cada precursor de carbono, e os valores de energia livre de decomposição a 900 °C calculados ($\Delta G(T_2)$).

Tabela 6: Valores dos parâmetros utilizados na equação (9) para benzeno, tolueno e cicloexano.^[103,104]

Parâmetros	Benzeno	Tolueno	Cicloexano
T_1	298,15 K	298,15 K	298,15 K
T_2	1173,15 K	1173,15 K	1173,15 K
$\Delta H(T_1)$	-82,93 kJmol ⁻¹	-50,0 kJmol ⁻¹	123,13 kJmol ⁻¹
$\Delta C_p(800\text{ K})$	18,53 JK ⁻¹ mol ⁻¹	19,52 JK ⁻¹ mol ⁻¹	16,6 JK ⁻¹ mol ⁻¹
$\Delta G(T_1)$	-129,66 kJmol ⁻¹	-122,29 kJmol ⁻¹	-31,76 kJmol ⁻¹
$\Delta G(T_2)$	-280,37 kJmol⁻¹	-348,73 kJmol⁻¹	-498,49 kJmol⁻¹

De acordo com os valores de ΔG para a decomposição dos três diferentes precursores de carbono, marcados em negrito na Tabela 6, nota-se que a decomposição térmica do cicloexano é bem mais favorecida a 900 °C (menor valor de ΔG), seguido do tolueno e benzeno. A aromaticidade do benzeno e do tolueno confere a estes compostos uma maior estabilidade quando comparado com o cicloexano.

Li e col.^[68] apresentaram valores de ΔG e das constantes de velocidade das reações de decomposição de alguns hidrocarbonetos, dentre eles o benzeno e o cicloexano, a 800 °C. Os valores de ΔG estão coerentes com aqueles apresentados na Tabela 6 e também revelam uma tendência mais acentuada do cicloexano em se decompor, em altas temperaturas. As constantes de velocidade apresentadas por Li e col.^[68] indicam que o cicloexano se decompõe mais rápido do que o benzeno em altas temperaturas, e quando a temperatura dos dois sistemas é a mesma, o que significa que a energia de ativação para a decomposição do cicloexano deve ser menor do que a energia de ativação para a decomposição do benzeno. Dessa forma, a taxa de produção de carbono decorrente da decomposição do cicloexano deve ser maior, quando comparada com o benzeno. Uma produção de carbono mais elevada aumenta a chance de envenenamento do catalisador, causando a diminuição de sua atividade catalítica e consequentemente impedindo o

crescimento de NTCs.^[69] Além disso, favorece a formação de espécies grafiticas menos estáveis termodinamicamente (Figura 41, por exemplo) do que os NTCs.^[69] A pirólise de precursores orgânicos pode resultar na formação de múltiplas espécies de carbono, que competem entre si. Uma reação de decomposição cuja taxa de produção de carbono é menor (como é o caso do benzeno), favorece a formação lenta de NTCs, ao invés de outras espécies grafiticas menos estáveis.^[69]

O mecanismo que governa a decomposição do cicloexano é mais complexo do que o do benzeno e pode levar à formação, além de pequenos fragmentos, de outros tipos de intermediários de reação responsáveis pela formação de espécies menos estáveis termodinamicamente do que os NTCs.^[68] Isto aumenta a possibilidade de intermediários “não-favoráveis” se depositarem na superfície de espécies de carbono já existentes (núcleos), levando à formação de diferentes estruturas de carbono (Figura 41).^[68] Baseado no espectro de massa da pirólise do cicloexano, o buteno é a principal espécie presente no produto inicial. Experimentos de cromatografia em fase gasosa identificaram o 1-hexeno e o butadieno como sendo os principais produtos desta pirólise.^[105]

Com relação ao tolueno, este se decompõe treze vezes mais rápido do que o benzeno em altas temperaturas^[106], apresentando menor estabilidade térmica. A sua pirólise é um processo complexo que se inicia a partir de duas rotas paralelas de dissociação.^[107] Uma leva à formação dos radicais benzil e hidrogênio, e a outra leva à formação dos radicais fenil e metil, a partir da quebra das ligações C-H e C-C, respectivamente.^[106,107] A primeira reação é mais rápida do que a segunda, mas devido à estabilidade do radical benzil e à baixa constante de equilíbrio da primeira reação, esta entra em equilíbrio muito rapidamente, antes que alguma dissociação significativa possa ocorrer. Devido à formação do radical fenil, altamente instável, a segunda reação é irreversível e governa o progresso e

os produtos da decomposição.^[107] Dados de espectrometria de massa associados ao estudo da pirólise do benzeno indicaram que a decomposição deste precursor ocorre por um processo mais uniforme e simples,^[68] que envolve reações radicalares em cadeia.^[108,109] A decomposição do benzeno se inicia com a quebra de uma ligação C-H, resultando na formação dos radicais fenil e hidrogênio.^[108-110] A ausência de outros produtos principais, diferentes destes dois radicais, indica a ausência de reações laterais.^[109] Com menor velocidade de reação, e mecanismo de dissociação mais simples, a decomposição do benzeno, a 900 °C, apresenta uma menor taxa de produção de carbono, quando comparado com tolueno e cicloexano, além de intermediários de reação mais simples, o que favorece a formação de estruturas termodinamicamente mais estáveis, como NTCs e as unidades de carbono arranjadas em estruturas tipo “corrente” (Figura 43).

4.3. Estudo da temperatura de pirólise

Tendo em vista que os resultados iniciais da pirólise do benzeno a 900 °C se mostraram promissores dentro do processo de síntese de NTCs utilizando esponja de lã de aço como catalisador, manteve-se o benzeno como precursor de carbono e variou-se a temperatura de pirólise de 900 para 700 e 1100 °C, com o intuito de se observar o efeito da temperatura sobre o produto de pirólise.

A 1100 °C, é provável que a decomposição do benzeno seja mais favorecida, do ponto de vista termodinâmico, e ocorra com uma velocidade maior do que a 700 e 900 °C. Elevando-se a temperatura torna-se possível atingir a energia de ativação da reação de decomposição do benzeno de forma mais rápida, ou seja, em um mesmo período de tempo, quanto maior a temperatura de pirólise maior será a quantidade de produto formado.^[109,110]

Desta forma, a 700 °C, a taxa de produção de carbono deve ser bem menor, e isto deve possibilitar uma melhor organização dos átomos de carbono, bem como dos intermediários de reação, resultando na obtenção de estruturas do tipo “corrente” e NTCs.

A síntese a 700 °C deu origem a duas amostras, provenientes das regiões RC e F2 do forno, uma vez que não houve depósito de carbono na superfície do Bombril[®] posicionado no Forno 1. A síntese a 1100 °C resultou em três amostras, com depósito de carbono observado sobre o catalisador nas três regiões do reator. As condições experimentais, assim como as massas de Bombril[®] puro utilizadas nas duas sínteses, do Bombril[®] após a pirólise dos precursores e dos produtos obtidos após a dissolução do catalisador, estão apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7: Condições experimentais referentes às sínteses utilizando benzeno como precursor de carbono, temperatura de pirólise de 700 e 1100 °C e passagem do precursor por 30 minutos, iniciada imediatamente após o reator atingir a temperatura final.

Amostra	Precursor	Região do Forno	Massa do catalisador (g)	Massa após a pirólise (g)	Massa do produto final (g)
Benzeno/700/F1	Benzeno	F1	0,2003	0,2045	-----
Benzeno/700/RC	Benzeno	RC	0,2000	0,2032	0,0023
Benzeno/700/F2	Benzeno	F2	0,2003	0,2024	0,0004
Benzeno/1100/F1	Benzeno	F1	0,2139	0,3596	0,1340
Benzeno/1100/RC	Benzeno	RC	0,2132	0,2577	0,0431
Benzeno/1100/F2	Benzeno	F2	0,2135	0,2286	0,0070

As Figuras 44 e 45 mostram os difratogramas de raios X das amostras obtidas a 700 e 1100 °C, respectivamente. Observa-se, para todas as amostras, comportamento bastante similar ao das amostras formadas a 900 °C, ou seja, os difratogramas também apresentaram o pico referente aos planos (002) do grafite, bem como a distância interplanar de 0,34 nm

para esta família de planos. A presença do halo característico de materiais amorfos nos difratogramas das amostras obtidas a 700 °C (Figura 44), é atribuída ao porta-amostra de vidro (amorfo), uma vez que a quantidade da amostra analisada era pequena e não cobriu toda a área do porta-amostra. Já a presença do halo-amorfo na amostra obtida a 1100 °C no Forno 1 (Figura 45 (a)), se deve à ocorrência de carbono amorfo.

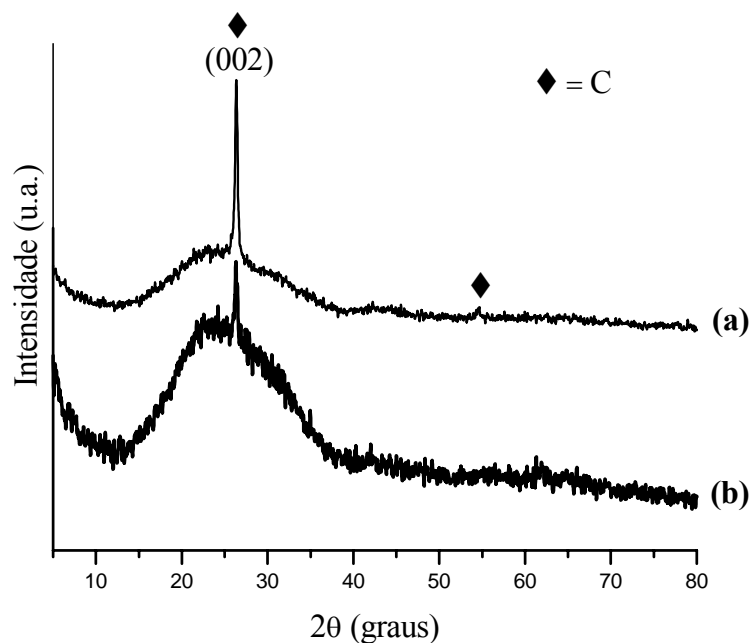


Figura 44: Difratogramas de raios X: (a) Benzeno/700/RC; (b) Benzeno/700/F2.

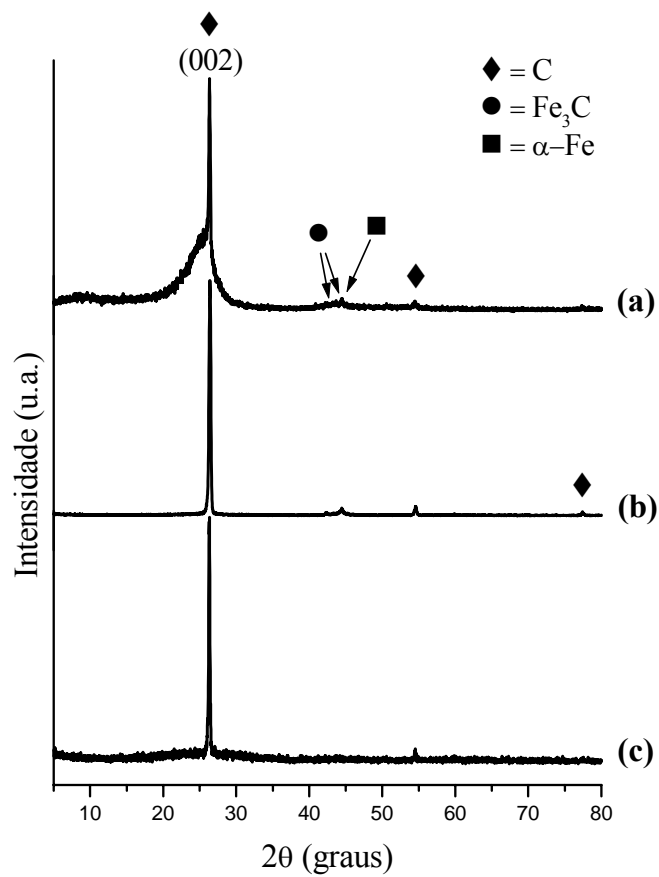


Figura 45: Difratogramas de raios X: (a) Benzeno/1100/F1; (b) Benzeno/1100/RC; (c) Benzeno/1100/F2.

Os espectros Raman das amostras obtidas a 700 e 1100 °C estão apresentados nas Figuras 46 e 47, respectivamente. As bandas D, G e G' estão presentes nos espectros de todas as amostras, indicando a formação de estruturas grafíticas, exceto no espectro da amostra Benzeno/1100/F1, característico de material a base de carbono amorfo apresentando grande quantidade de defeitos estruturais (alto valor de I_D/I_G), onde não se observa a banda G'.

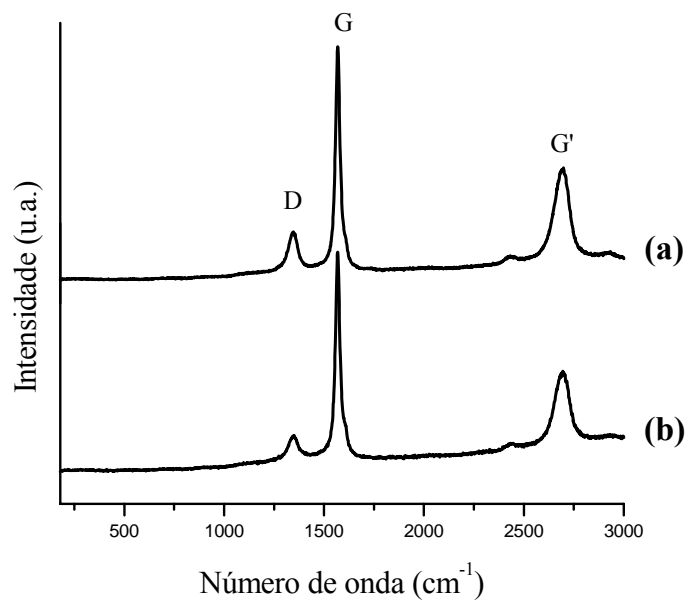


Figura 46: Espectros Raman: (a) Benzeno/700/RC; (b) Benzeno/700/F2.

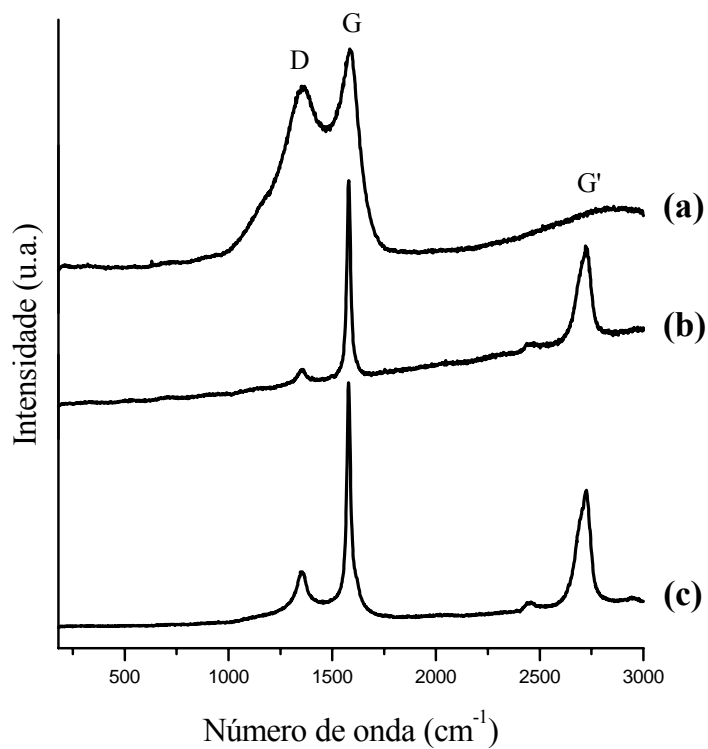


Figura 47: Espectros Raman: (a) Benzeno/1100/F1; (b) Benzeno/1100/RC; (c) Benzeno/1100/F2.

Os valores de número de onda referentes às bandas D, G e G', bem como os valores de I_D/I_G para estas amostras, estão representados na Tabela 8.

Tabela 8: Valores de número de onda referentes às bandas D, G e G' e valores de I_D/I_G das amostras referentes às sínteses utilizando benzeno como precursor de carbono, temperatura de pirólise de 700 e 1100 °C e passagem do precursor por 30 minutos, iniciada imediatamente após o reator atingir a temperatura final.

Amostra	Banda D (cm ⁻¹)	Banda G (cm ⁻¹)	Banda G' (cm ⁻¹)	I_D/I_G
Benzeno/700/RC	1345	1569	2690	0,33
Benzeno/700/F2	1346	1568	2692	0,45
Benzeno/1100/F1	1359	1585	-----	2,39
Benzeno/1100/RC	1355	1580	2724	0,22
Benzeno/1100/F2	1354	1579	2723	0,49

De acordo com os dados disponíveis na Tabela 8, as amostras obtidas a 700 °C apresentam comportamento muito similar, quando analisadas por espectroscopia Raman. A amostra Benzeno/700/RC foi selecionada para a análise de MET devido aos seus menores valores de I_D/I_G e também devido à localização da banda G', levemente deslocada para menores valores de número de onda, comparativamente à amostra Benzeno/700/F2.

Os espectros Raman das amostras obtidas a 1100 °C apresentam um comportamento interessante e diferenciado, com relação às outras amostras. A banda G' presente nos espectros das amostras Benzeno/1100/RC e Benzeno/1100/F2 está deslocada para maiores valores de número de onda, quando comparada com as amostras obtidas a 700 e 900 °C, e além disso, esta banda se apresenta desdobrada, conforme pode ser visto no detalhe na Figura 48.

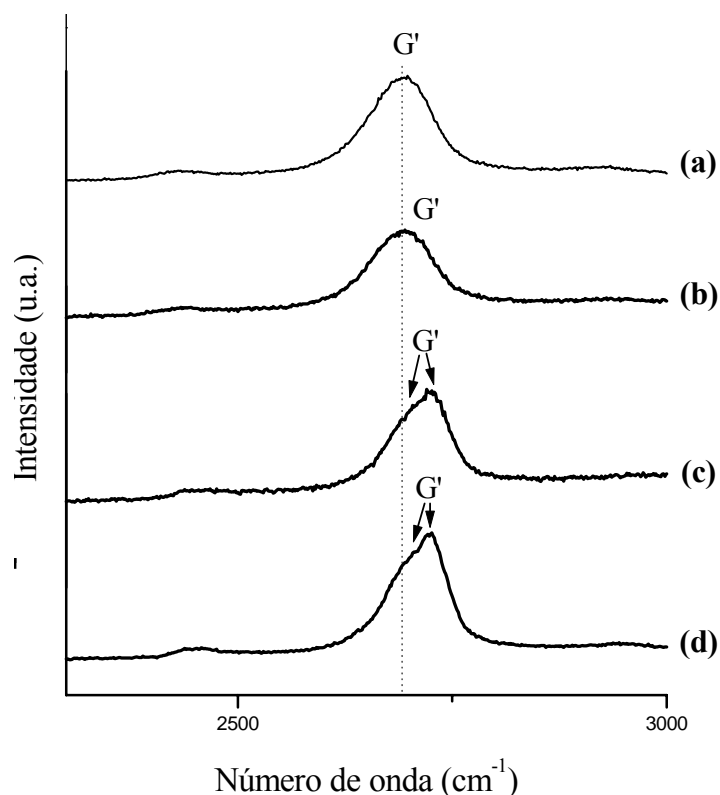


Figura 48: Espectros Raman: (a) Benzeno/700/RC; (b) Benzeno/700/F2; (c) Benzeno/1100/RC; (d) Benzeno/1100/F2; evidenciando o desdobramento e o deslocamento da banda G'.

Como já discutido anteriormente, o desdobramento da banda G' é indicativo da ocorrência de grafite com organização estrutural no eixo c. Este resultado é um indício claro da não-formação de NTCs nestas amostras. Este fato será confirmado por MET, conforme discussão a seguir.

A análise da amostra Benzeno/700/RC por MET, mostra que a pirólise do benzeno a 700 °C, assim como a 900 °C, resulta na obtenção de MWCNTs e de unidades de carbono, ocas ou preenchidas, e interligadas entre si (Figuras 49 (a) e (b)). Estas unidades parecem estar em um estágio anterior à formação do nanotubo de carbono (estrutura tipo “corrente”).

As Figuras 49 (c) e (d) evidenciam a presença de nanotubos, porém estes não possuem sua cavidade interna totalmente bem formada (detalhe da Figura 49 (d)).

As imagens de MET da amostra Benzeno/1100/RC apresentam unidades de carbono com sua cavidade totalmente preenchida por espécies de ferro (Figura 50 (a)), além de microesferas de carbono grafítico (Figuras 50 (b) e (c)). Nesta temperatura (1100 °C) não houve formação de nanotubos de carbono ou até mesmo de estruturas do tipo “corrente”.

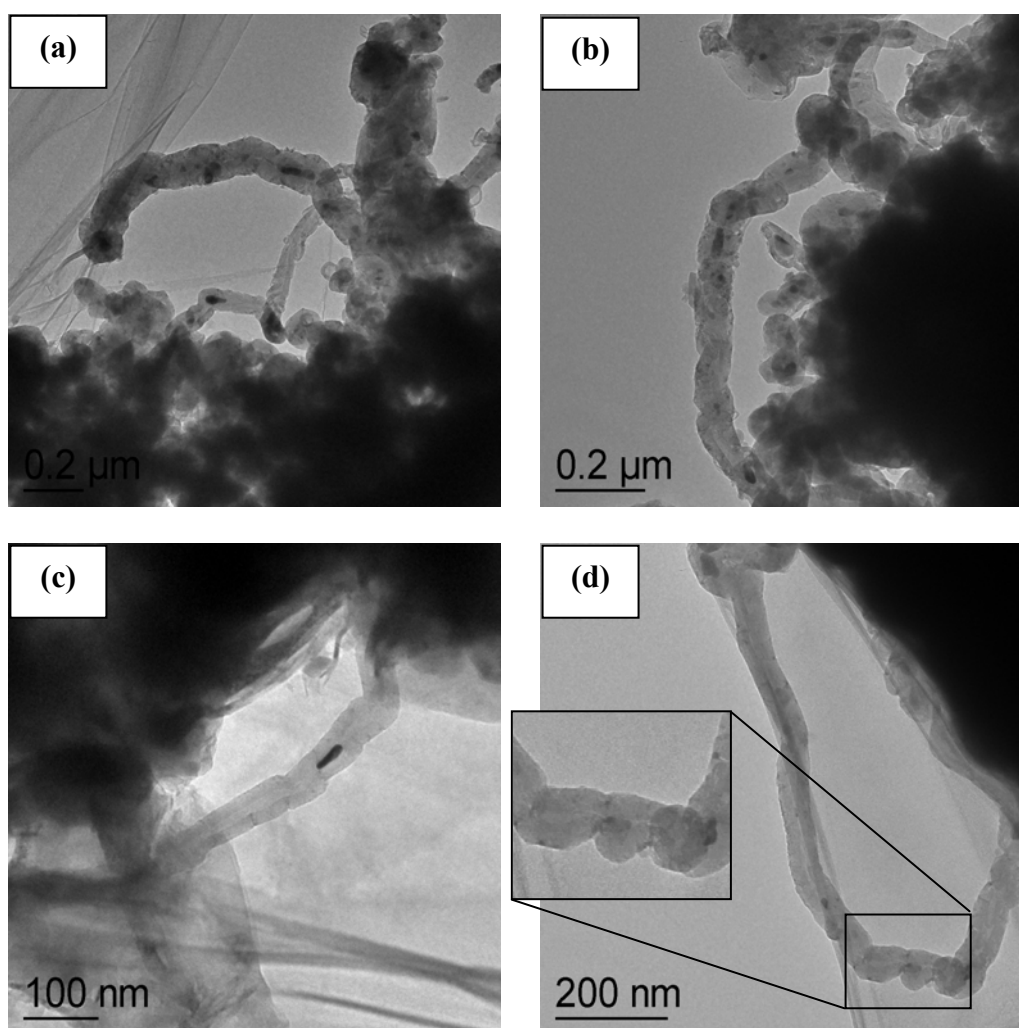


Figura 49: Imagens de MET da amostra Benzeno/700/RC.

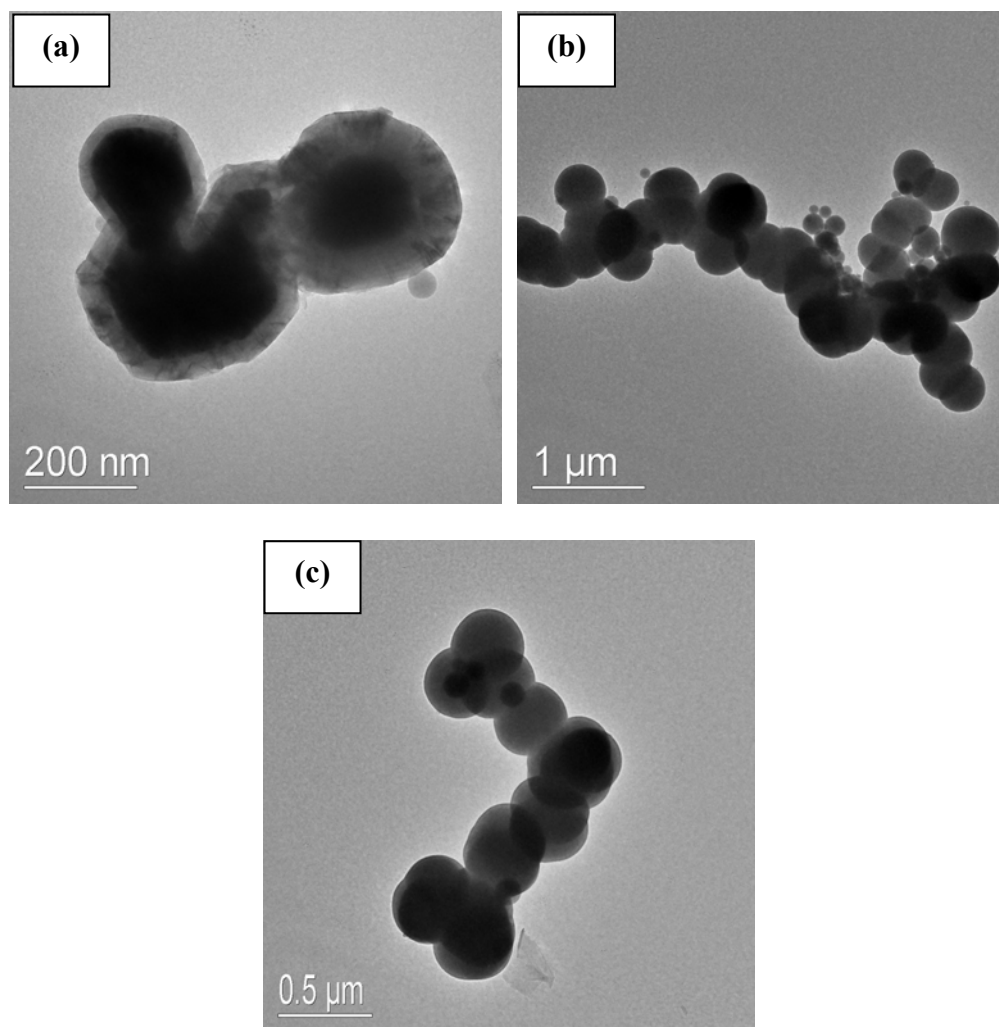


Figura 50: Imagens de MET da amostra Benzeno/1100/RC.

Os resultados de MET observados nas Figuras 49 e 50 estão coerentes com os resultados de espectroscopia Raman, ou seja, nas amostras obtidas a 700 °C foi possível se observar NTCs e estruturas do tipo “corrente”, enquanto que nas amostras obtidas a 1100 °C não se observou a presença destas estruturas de carbono. Estes resultados empíricos também podem ser suportados por dados termodinâmicos, através de cálculos de energia livre das reações de decomposição (ΔG_{dec}) do benzeno, a 700 e 1100 °C, associados a fatores cinéticos. Os valores de ΔG para a reação de decomposição do benzeno a 700 e

1100 °C também foram calculados de maneira similar à apresentada anteriormente, e os resultados estão presentes na Tabela 9. Nota-se que a decomposição deste precursor é mais favorecida a 1100 °C (menor valor de ΔG) e menos favorecida a 700 °C (maior valor de ΔG). Além deste fator termodinâmico, com o aumento na temperatura do sistema a velocidade das reações químicas tende a aumentar. Desta forma, em temperaturas mais elevadas, a taxa de produção de carbono é maior. Hou e col.^[110] e Brooks e col.^[109] realizaram estudos sobre a pirólise do benzeno e a influência da temperatura neste processo. Ambos os trabalhos mostraram, a partir de dados empíricos, que quanto maior é a temperatura de pirólise mais rápida é a decomposição do benzeno. O primeiro apresentou um gráfico relacionando porcentagem de decomposição do benzeno em função do tempo, em dez diferentes temperaturas de pirólise. O segundo relacionou dados empíricos de concentração de H_2 em função da temperatura de pirólise. A concentração de H_2 é um indicativo da decomposição do benzeno, uma vez que o gás hidrogênio é um dos produtos finais desta reação, juntamente com o carbono.

A temperatura também influencia no mecanismo que governa a decomposição do benzeno. Acima de 763 °C uma segunda reação se torna importante, na qual o anel benzênico se abre, tornando o mecanismo mais complexo. A reação de abertura do anel resulta na formação de grandes quantidades de carbono, juntamente com acetileno, etileno e metano. Nestas amostras de carbono foram detectados hidrocarbonetos aromáticos polinucleares e polifenílicos, que podem ser intermediários nas reações nas quais se forma “fuligem”.^[109]

Tabela 9: Valores dos parâmetros utilizados na equação (9) para o benzeno.^[103,104]

Parâmetros	Benzeno (700 °C)	Benzeno (900 °C)	Benzeno (1100 °C)
T_1	298,15 K	298,15 K	298,15 K
T_2	973,15 K	1173,15 K	1373,15 K
$\Delta H(T_1)$	-82,93 kJmol ⁻¹	-82,93 kJmol ⁻¹	-82,93 kJmol ⁻¹
$\Delta C_p(800 \text{ K})$	18,53 JK ⁻¹ mol ⁻¹	18,53 JK ⁻¹ mol ⁻¹	18,53 JK ⁻¹ mol ⁻¹
$\Delta G(T_1)$	-129,66 kJmol ⁻¹	-129,66 kJmol ⁻¹	-129,66 kJmol ⁻¹
$\Delta G(T_2)$	-244,27 kJmol ⁻¹	-280, 37 kJmol ⁻¹	-317,09 kJmol ⁻¹

4.4. Estudo do tempo de tratamento térmico após a passagem do precursor pelo forno

Os resultados obtidos até o momento indicam que as temperaturas de pirólise de 700 e 900 °C, para o benzeno, produzem poucos NTCs e uma grande quantidade de estruturas parecidas com tubos. Com o intuito de verificar se as unidades de carbono necessitam de um tempo maior, ainda em altas temperaturas, para se converterem em nanotubos, foi necessário manter-se o sistema sob tratamento térmico logo após a passagem do precursor pelo forno. Desta maneira, a pirólise do benzeno a 700 e 900 °C foi realizada novamente, porém com um tempo pré-determinado (1 e 6 horas) de tratamento térmico (na mesma temperatura utilizada durante a pirólise) após a passagem de 30 minutos de vapor de benzeno pelo reator. As duas sínteses a 700 °C originaram amostras contendo carbono apenas nas regiões RC e F2 do forno. As duas sínteses a 900 °C originaram três amostras cada. As condições experimentais, assim como as massas de Bombril[®] puro utilizadas nas quatro sínteses, do Bombril[®] após a pirólise dos precursores e dos produtos obtidos após a dissolução do catalisador, estão apresentadas na Tabela 10.

Tabela 10: Condições experimentais referentes às sínteses utilizando benzeno como precursor de carbono, temperatura de pirólise de 700 e 900 °C, passagem do precursor por 30 minutos, iniciada imediatamente após o reator atingir a temperatura final, e tempo de tratamento térmico de 1 e 6 horas.

Amostra	Precursor	Região do Forno	Massa do catalisador (g)	Massa após a pirólise (g)	Massa do produto final (g)
Benzeno/700/F1/1hora	Benzeno	F1	0,2028	0,2180	-----
Benzeno/700/RC/1hora	Benzeno	RC	0,2026	0,2050	0,0003
Benzeno/700/F2/1hora	Benzeno	F2	0,2030	0,2059	0,0005
Benzeno/700/F1/6horas	Benzeno	F1	0,2117	0,2585	-----
Benzeno/700/RC/6horas	Benzeno	RC	0,2135	0,2214	0,0033
Benzeno/700/F2/6horas	Benzeno	F2	0,2126	0,2188	0,0027
Benzeno/900/F1/1hora	Benzeno	F1	0,2139	0,2390	0,0217
Benzeno/900/RC/1hora	Benzeno	RC	0,2163	0,2387	0,0118
Benzeno/900/F2/1hora	Benzeno	F2	0,2180	0,2393	0,0158
Benzeno/900/F1/6horas	Benzeno	F1	0,2143	0,2400	0,0222
Benzeno/900/RC/6horas	Benzeno	RC	0,2154	0,2780	0,0626
Benzeno/900/F2/6horas	Benzeno	F2	0,2153	0,2381	0,0210

Os difratogramas de raios X das amostras obtidas a 700 °C, com 1 e 6 horas de tratamento térmico, e a 900 °C, com 1 e 6 horas de tratamento térmico, estão representados nas Figuras 51, 52, 53 e 54, respectivamente. Todos os difratogramas apresentaram o pico referente aos planos (002) do grafite, bem com a distância interplanar de 0,34 nm para esta família de planos. Os difratogramas das amostras obtidas a 700 °C também apresentaram o halo característico de materiais amorfos, atribuído ao porta-amostra de vidro.

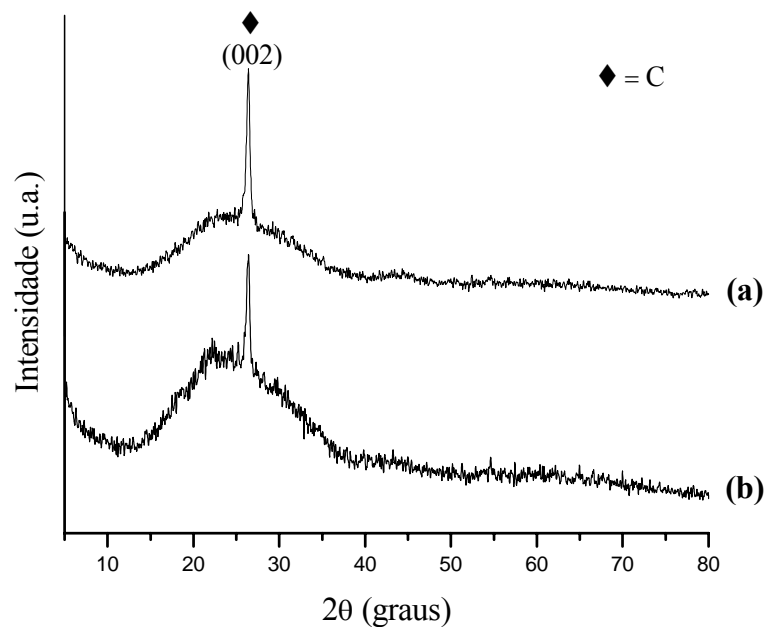


Figura 51: Difratomogramas de raios X: (a) Benzeno/700/RC/1hora; (b) Benzeno/700/F2/1hora.

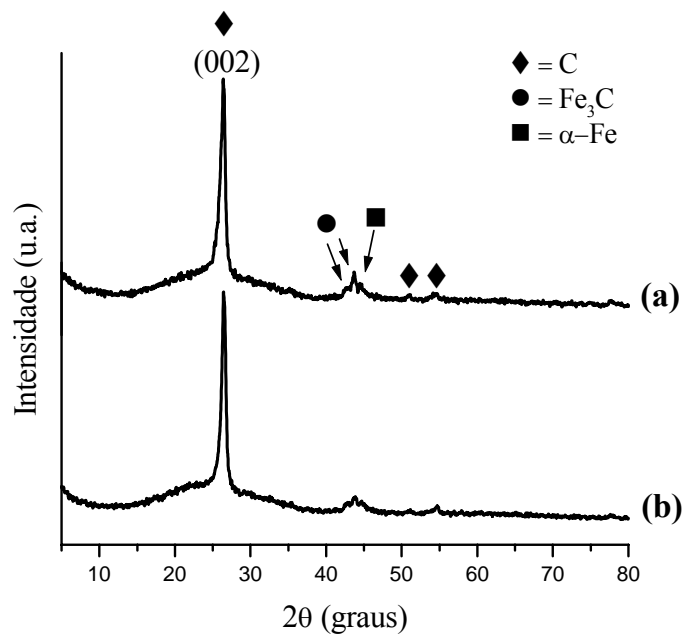


Figura 52: Difratomogramas de raios X: (a) Benzeno/700/RC/6horas; (b) Benzeno/700/F2/6horas.

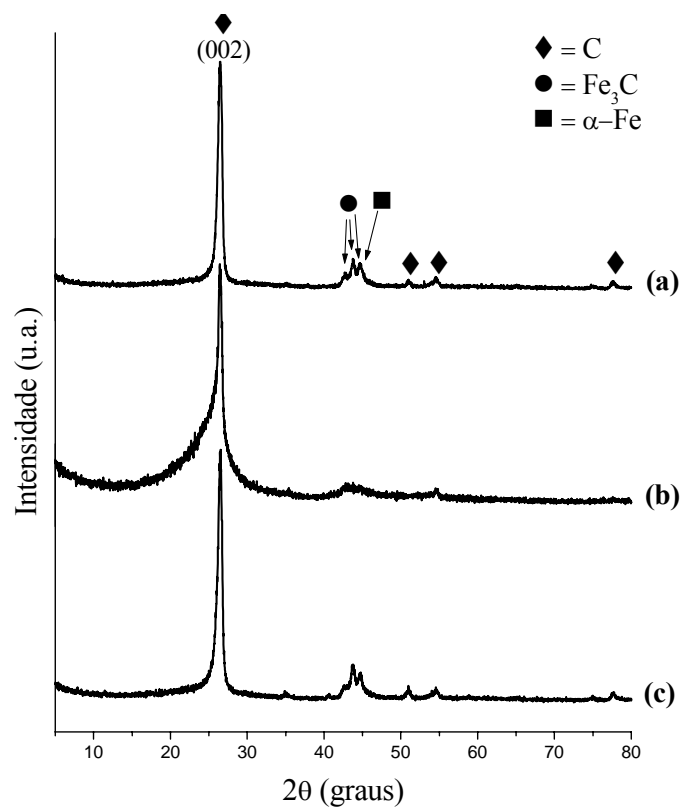


Figura 53: Difrátogramas de raios X: (a) Benzeno/900/F1/1hora; (b) Benzeno/900/RC/1hora; (c) Benzeno/900/F2/1hora.

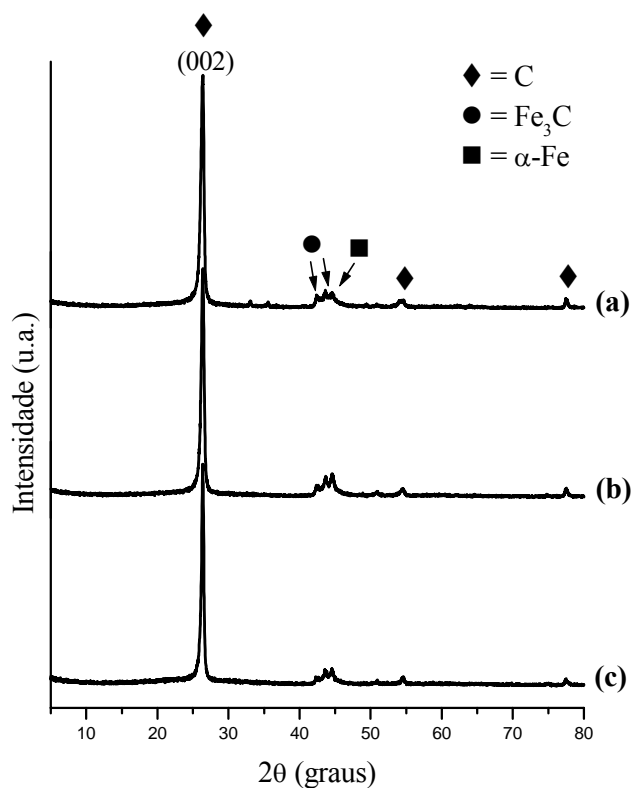


Figura 54: Difratogramas de raios X: (a) Benzeno/900/F1/6horas; (b) Benzeno/900/RC/6horas; (c) Benzeno/900/F2/6horas.

Os espectros Raman das amostras obtidas a 700 °C, com 1 e 6 horas de tratamento térmico, e 900 °C, com 1 e 6 horas de tratamento térmico, estão representados nas Figuras 55, 56, 57 e 58, respectivamente. Todos os espectros sugerem que as amostras podem ser formadas por MWCNTs, uma vez que as bandas D, G e G' estão presentes. Na Tabela 11, estão listados os dados de espectroscopia Raman para todas estas amostras.

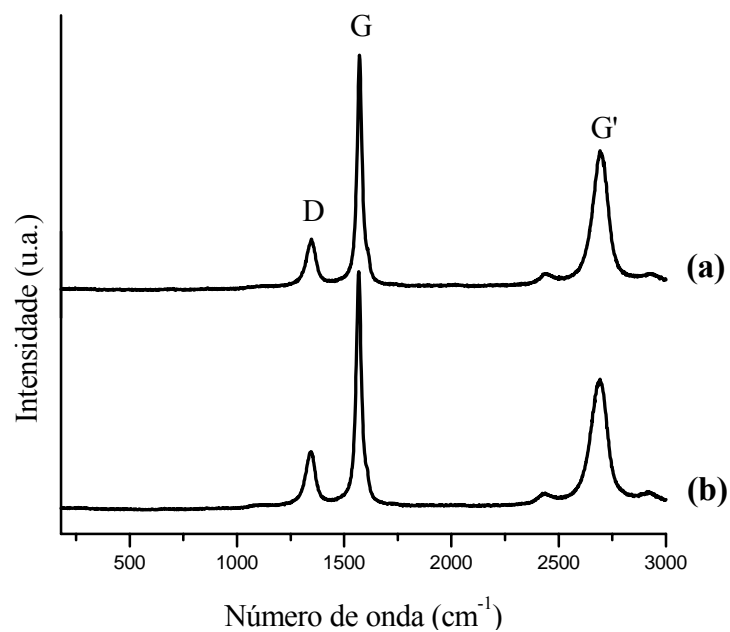


Figura 55: Espectros Raman: (a) Benzeno/700/RC/1hora e (b) Benzeno/700/F2/1hora.

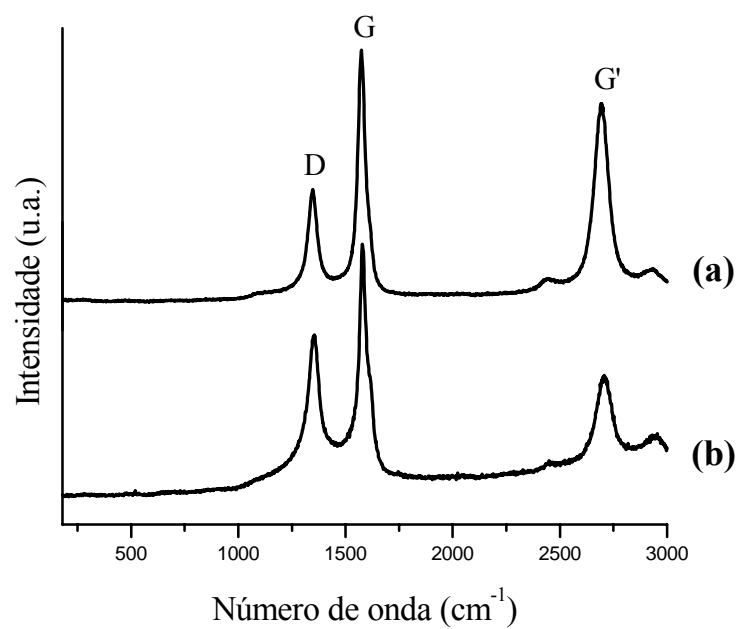


Figura 56: Espectros Raman: (a) Benzeno/700/RC/6horas; (b) Benzeno/700/F2/6horas.

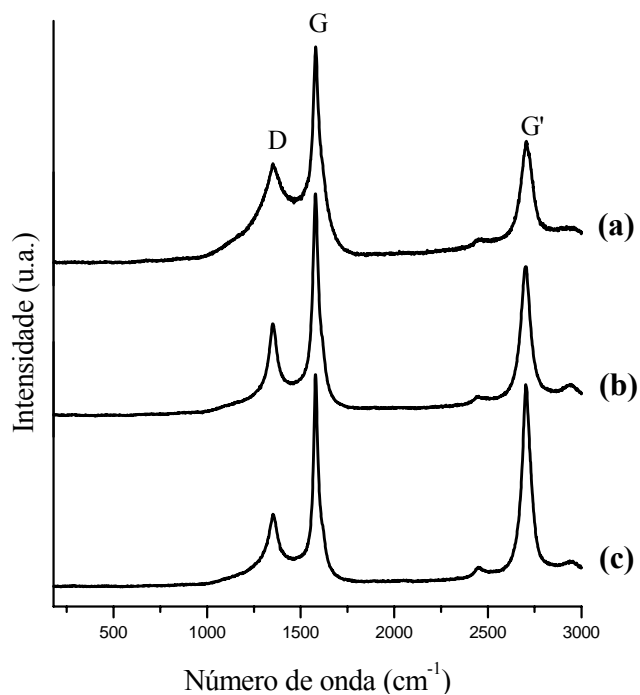


Figura 57: Espectros Raman: (a) Benzeno/900/F1/1hora; (b) Benzeno/900/RC/1hora; (c) Benzeno/900/F2/1hora.

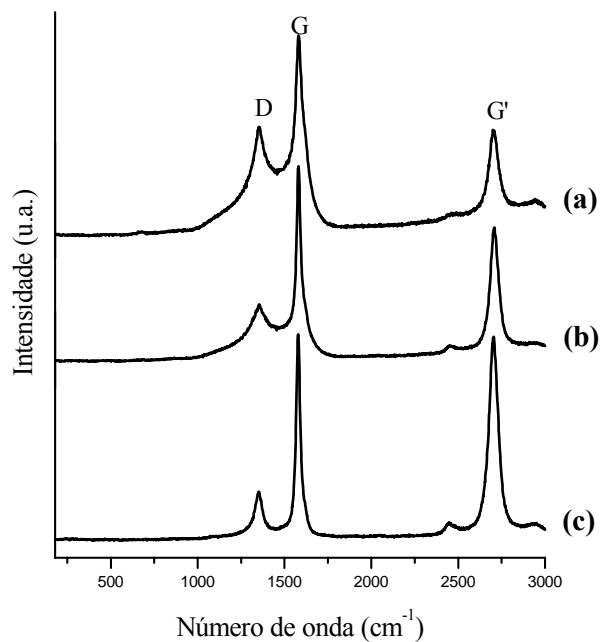


Figura 58: Espectros Raman: (a) Benzeno/900/F1/6horas; (b) Benzeno/900/RC/6horas; (c) Benzeno/900/F2/6horas.

Tabela 11: Valores de número de onda referentes às bandas D, G e G' e valores de I_D/I_G das amostras referentes às sínteses utilizando benzeno como precursor de carbono, temperatura de pirólise de 700 e 900 °C, passagem do precursor por 30 minutos, iniciada imediatamente após o reator atingir a temperatura final, e tempo de tratamento térmico de 1 e 6 horas.

Amostra	Banda D (cm⁻¹)	Banda G (cm⁻¹)	Banda G' (cm⁻¹)	I_D/I_G
Benzeno/700/RC/1hora	1346	1572	2696	0,39
Benzeno/700/F2/1hora	1343	1568	2690	0,43
Benzeno/700/RC/6horas	1347	1574	2694	0,51
Benzeno/700/F2/6horas	1352	1580	2707	0,90
Benzeno/900/F1/1hora	1355	1581	2708	1,89
Benzeno/900/RC/1hora	1352	1580	2702	0,41
Benzeno/900/F2/1hora	1353	1580	2705	0,46
Benzeno/900/F1/6horas	1355	1582	2705	0,53
Benzeno/900/RC/6horas	1355	1581	2708	0,81
Benzeno/900/F2/6horas	1351	1579	2704	0,36

Através dos dados de espectroscopia Raman presentes na Tabela 11, as amostras obtidas a 700 °C e provenientes da região central do forno (Benzeno/700/RC/1hora e Benzeno/700/RC/6horas) foram selecionadas para a análise de MET. No caso das amostras obtidas a 900 °C, as amostras selecionadas para a análise de MET são provenientes do Forno 2 (Benzeno/900/F2/1hora e Benzeno/900/F2/6horas). Em ambos os casos, tanto a 700 °C quanto a 900 °C, os resultados poderão ser comparados diretamente com as amostras Benzeno/700/RC e Benzeno/900/F2, respectivamente, uma vez que a região do forno onde estas foram obtidas é a mesma.

Nas Figuras 59 e 60 estão presentes as imagens de microscopia eletrônica de transmissão das amostras Benzeno/900/F2/1hora e Benzeno/900/F2/6horas, respectivamente.

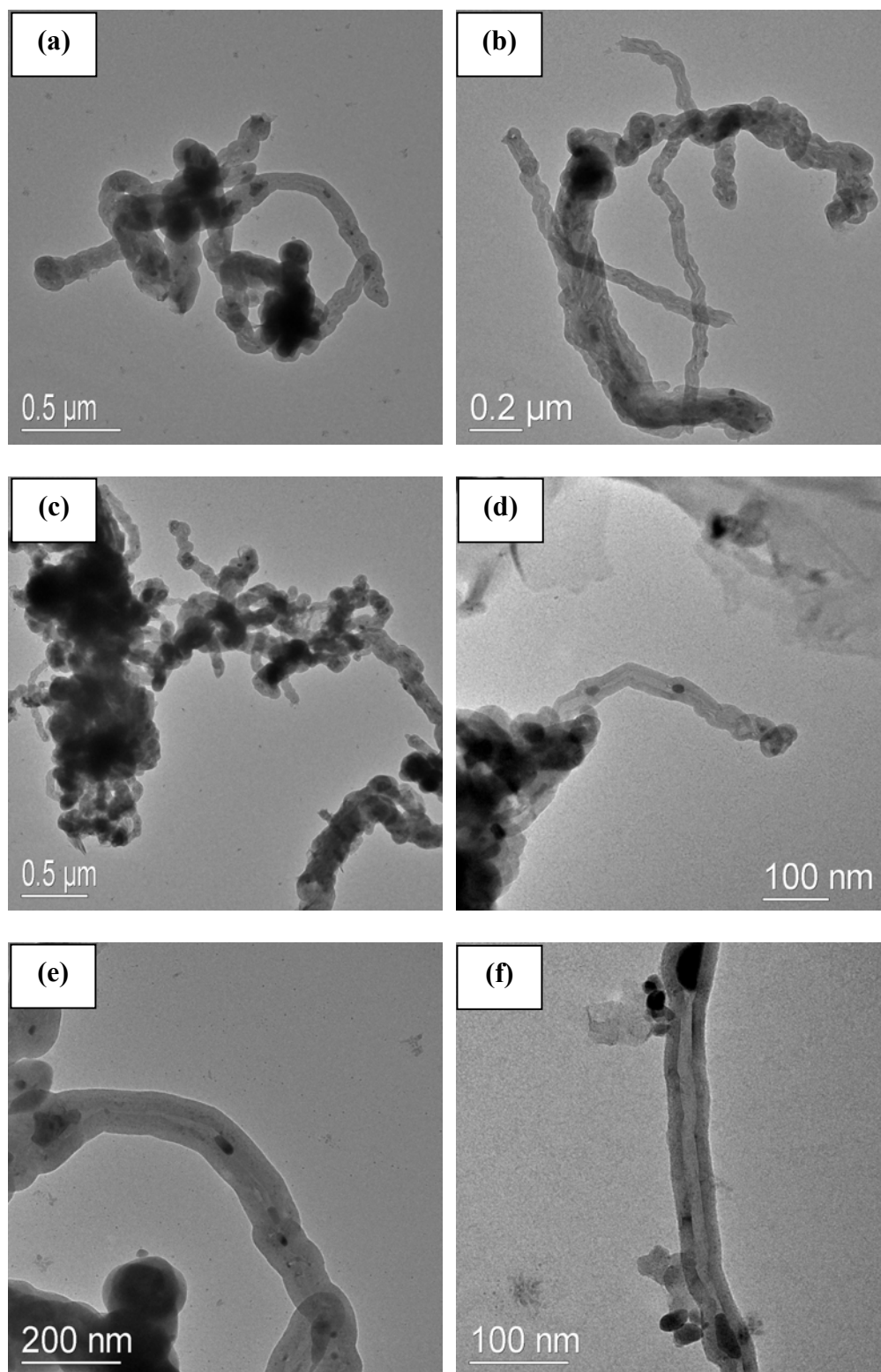


Figura 59: Imagens de MET da amostra Benzeno/900/F2/1hora.

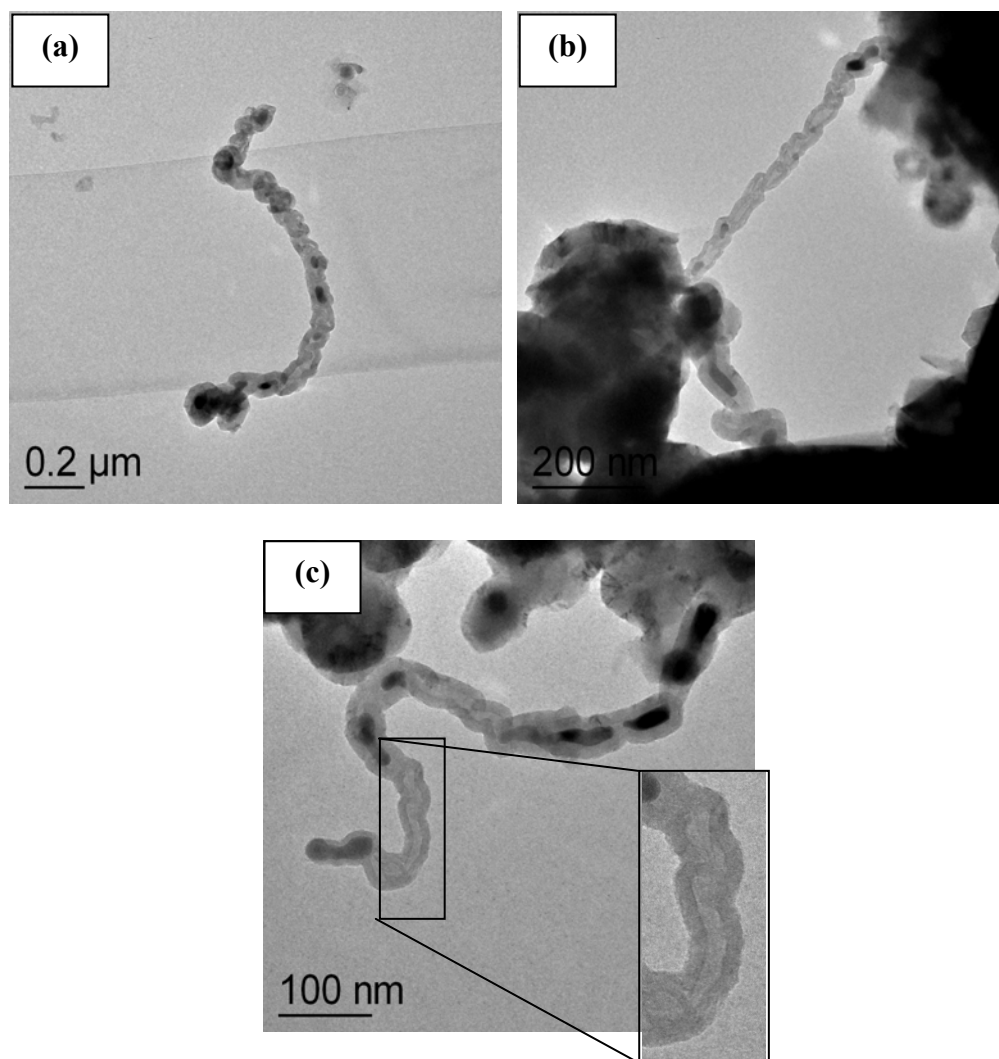


Figura 60: Imagens de MET da amostra Benzeno/900/F2/6horas.

Pelas imagens de microscopia eletrônica de transmissão, pôde-se observar que o tratamento térmico realizado por 1 hora a 900 °C, fez com que a incidência de estruturas tipo “corrente” aumentasse na amostra (Figura 59 (a), (b) e (c)). Pôde-se observar um maior aparecimento de nanotubos possuindo uma cavidade melhor formada (Figuras 59 (d) e (e)), e muito mais evidente (Figura 59 (f)). Quando o tempo de tratamento térmico passou de 1 para 6 horas, observou-se que a amostra não evoluiu como esperado. As estruturas presentes na amostra Benzeno/900/F2/6horas (Figuras 60 (a), (b) e (c)) eram bastante

similares àsquelas observadas na amostra Benzeno/900/F2/1hora. As unidades de carbono aparecem ligadas entre si, formando estruturas muito próximas de um nanotubo, porém o que se observa são apenas alguns pontos na estrutura da amostra onde a cavidade parece estar se formando (detalhe da Figura 60 (c), por exemplo).

O tratamento térmico com duração de 1 hora, realizado nas amostras provenientes da pirólise do benzeno a 700 °C, resultou na formação de nanotubos de carbono (Figura 61 (a), (b) e (c)), estes possuindo diâmetro bem reduzido (Figura 61 (b) e (c)), além de estruturas onde as unidades de carbono parecem coalescer, originando estruturas muito próximas de um nanotubo, com a cavidade praticamente formada (Figura 61 (d) e (e)).

Devido à similaridade dos dados presentes na Tabela 11 para as amostras Benzeno/700/RC/1hora e Benzeno/700/F2/1hora, esta última também foi analisada por MET, e a partir das imagens (Figura 62) pôde-se observar que o material depositado sobre o catalisador, posicionado no Forno 2, é completamente diferente daquele depositado na superfície da esponja de lã de aço posicionada na região central do forno. Nas imagens de MET da Figura 62 pôde-se observar a ocorrência de um emaranhado de estruturas gráficas na amostra, e a ausência total de NTCs. Este resultado sugere que a decomposição do benzeno a 700 °C, ocorre de maneira mais satisfatória na região central do reator, onde foi possível se detectar a ocorrência de NTCs nesta temperatura.

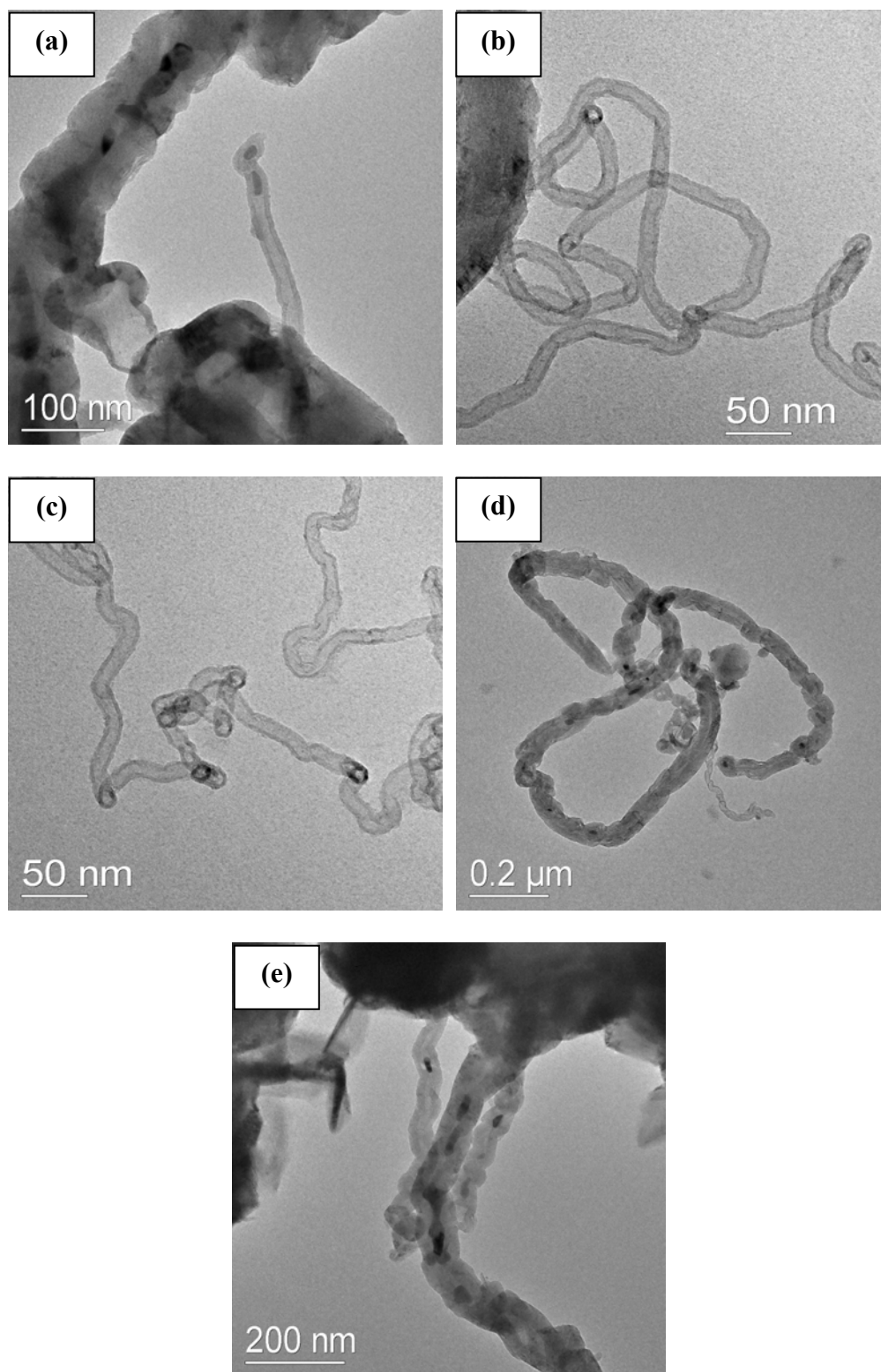


Figura 61: Imagens de MET da amostra Benzeno/700/RC/1hora.

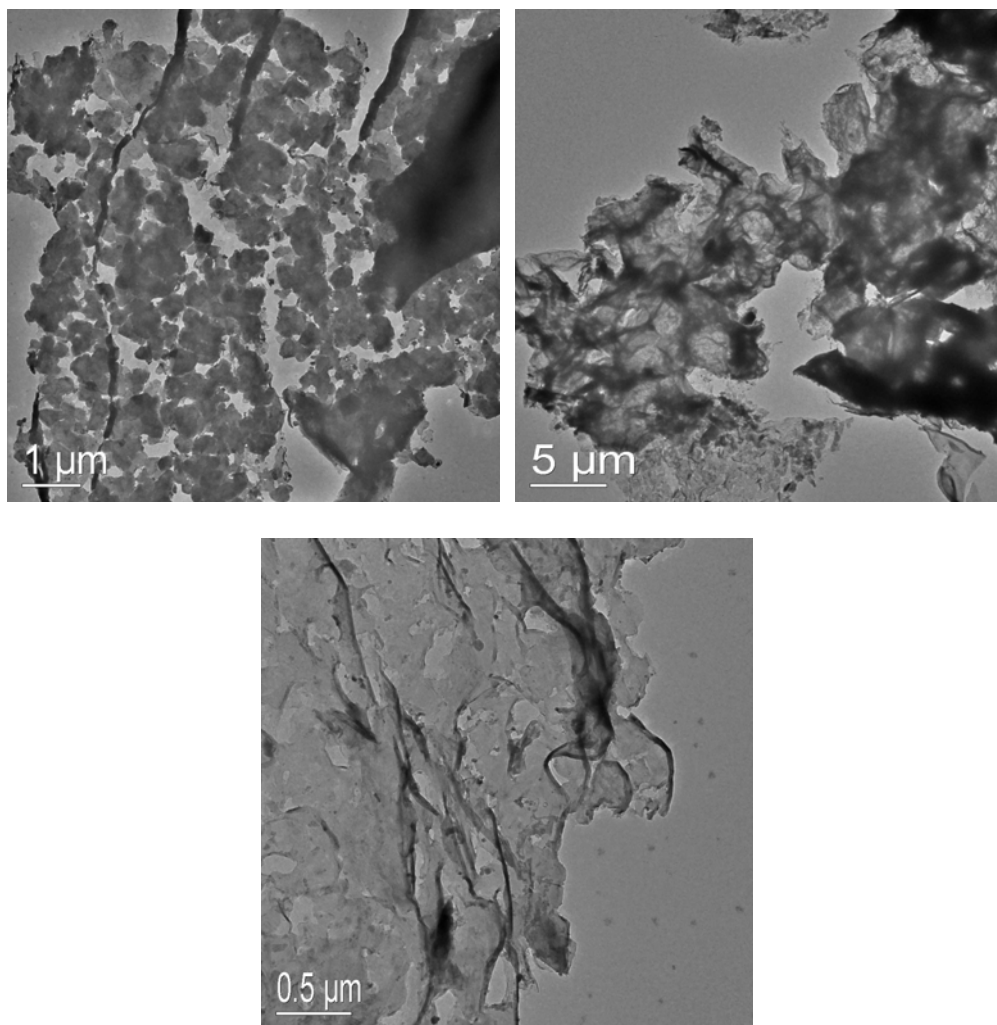


Figura 62: Imagens de MET da amostra Benzeno/700/F2/1hora.

Ao contrário do que ocorreu a 900 °C, o prolongamento do tratamento térmico de 1 para 6 horas, na temperatura de 700 °C, resultou na formação de uma grande quantidade de NTCs (amostra Benzeno/700/RC/6horas), observados de forma mais geral na Figura 63 e de forma mais detalhada na Figura 64.

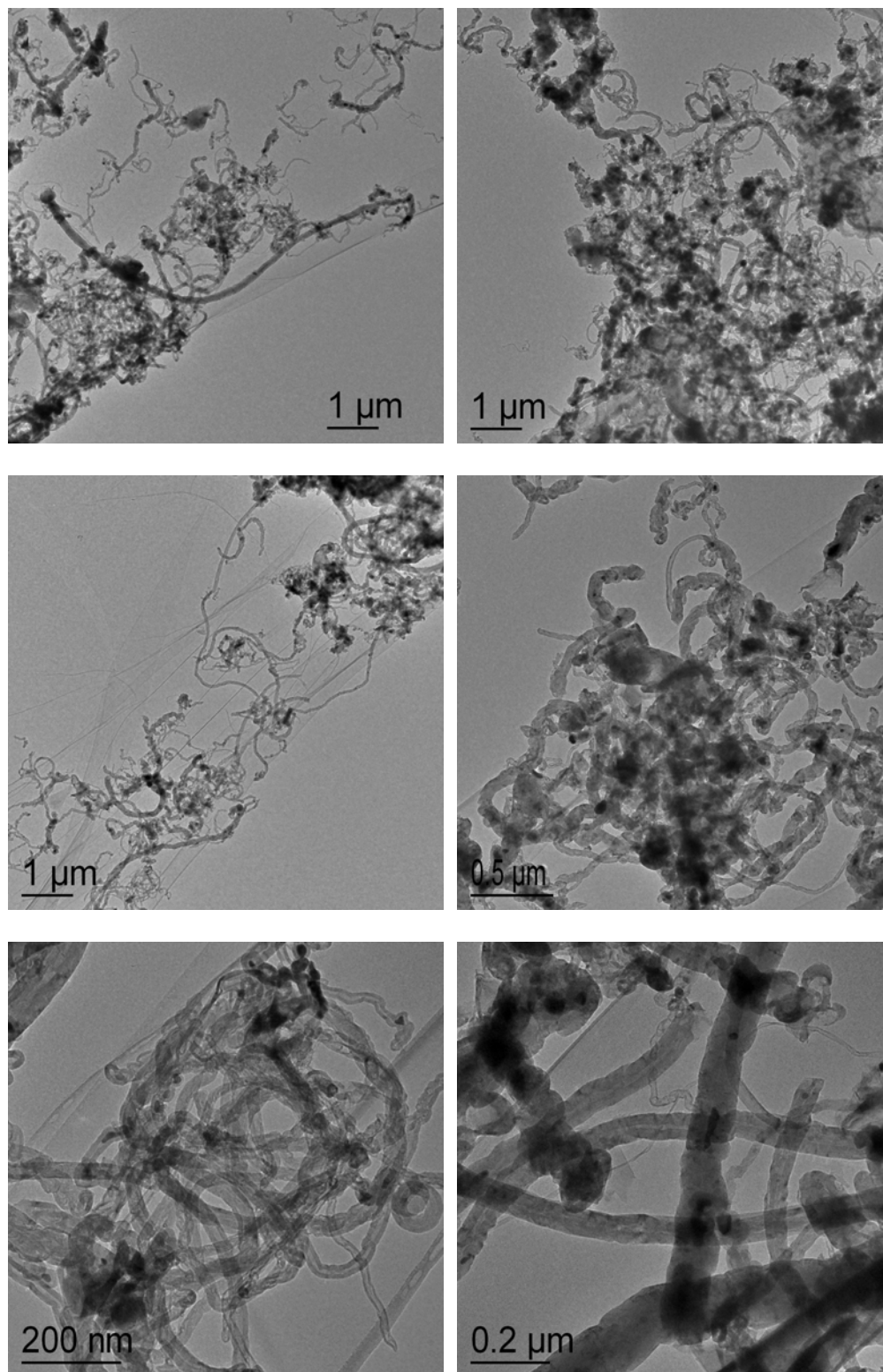


Figura 63: Imagens de MET da amostra Benzeno/700/RC/6horas, evidenciando uma grande quantidade de NTCs.

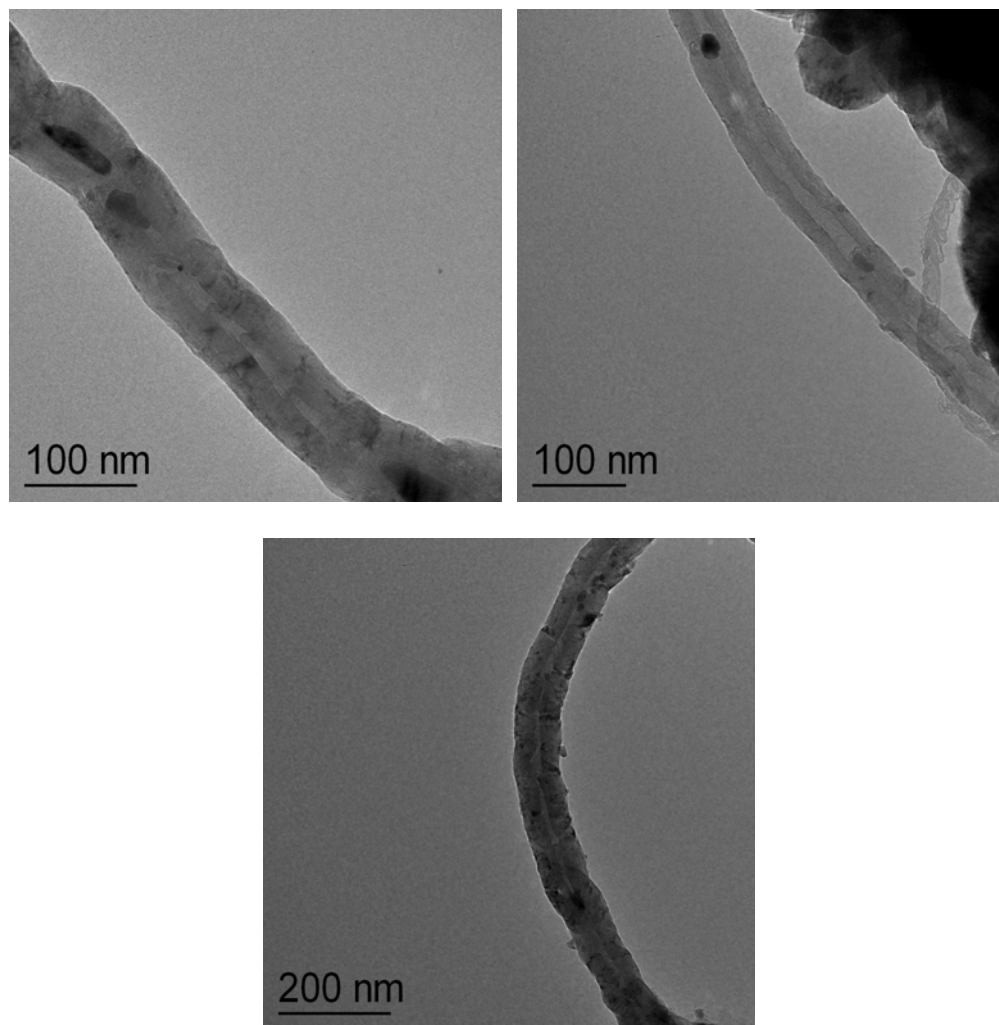


Figura 64: Imagens de MET da amostra Benzeno/700/RC/6horas, mostrando NTCs de forma mais detalhada.

Estes resultados reforçam a teoria de que o tratamento térmico prolongado, realizado após a passagem do precursor pelo reator, favorece a formação de nanotubos de carbono em grande quantidade. Além disso, a ocorrência de mecanismos de reação distintos, devido à variação de temperatura, pode ter resultado na formação de uma porcentagem maior de “fuligem” nas amostras obtidas a 900 °C, após a passagem de vapor do precursor pelo reator. Desta forma, é possível que as amostras obtidas a 700 °C

apresentem uma porcentagem maior de estruturas do tipo “corrente”, ou seja, estruturas que podem se converter em NTCs após o tratamento térmico.

De acordo com as imagens de MET, e a partir de uma amostragem de 126 NTCs, pôde-se estimar o diâmetro médio destes MWCNTs obtidos a 700 °C, com 6 horas de tratamento térmico após a pirólise do benzeno, em $\cong 41$ nm.

Os resultados obtidos até o momento indicam que a 700 °C o benzeno começa a se decompor na região central do forno, uma vez que as sínteses nesta temperatura não resultaram na formação de carbono na superfície do catalisador, quando este estava posicionado no Forno 1. Estes resultados empíricos estão coerentes com os resultados de cálculos termodinâmicos apresentados na Tabela 9 e com as considerações cinéticas apresentadas na pág. 78, ou seja, a 700 °C, a decomposição do benzeno ocorre mais lentamente, o que faz com que, o início de sua decomposição seja retardado e se dê após ter passado pela primeira região do forno (F1).

A grande quantidade de NTCs crescidos sobre a superfície do Bombril[®] também pôde ser observada através de imagens de MEV (Figura 65), realizadas na amostra Benzeno/700/RC/6horas, anterior ao tratamento ácido. Cada imagem ilustrada na Figura 65 corresponde a um único filamento de Bombril[®], o qual pode se observar claramente uma grande quantidade de NTCs que cresceu diretamente sobre sua superfície.

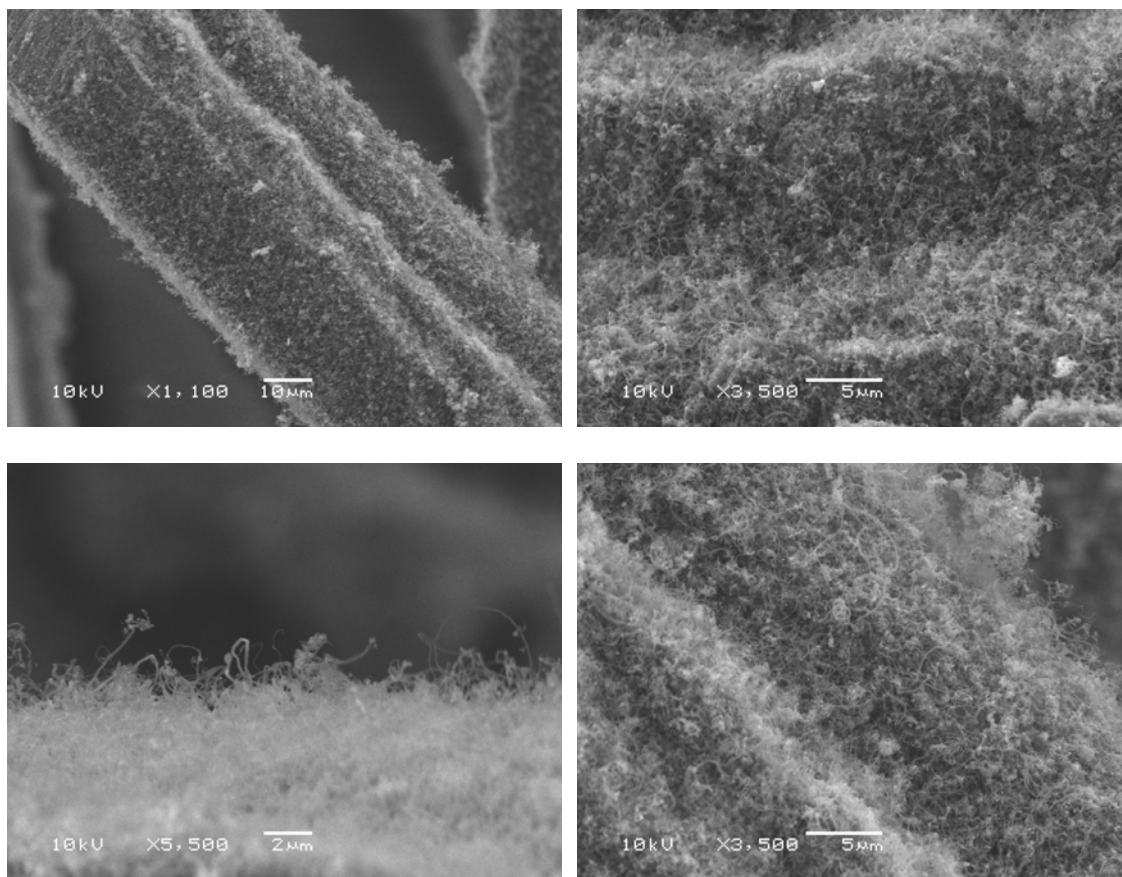


Figura 65: Imagens de MEV da amostra Benzeno/700/RC/6horas.

4.5. Proposta de mecanismo de formação dos NTCs

De acordo com os resultados observados até então, é possível propor um mecanismo pelo qual os nanotubos de carbono se formam neste sistema que utiliza esponja de lã de aço como catalisador e benzeno como precursor de carbono.

Em um estágio inicial, a passagem do vapor de benzeno pelo forno resulta apenas na formação de unidades de carbono preenchidas com ferro, que com o passar do tempo vão se aglomerando, formando as estruturas do tipo “corrente”. A partir do momento no qual o sistema é submetido a um tratamento térmico prolongado, as unidades de carbono unidas

em forma de corrente passam a coalescer, fazendo com que as estruturas já existentes comecem a apresentar cavidade, e com o decorrer do tratamento térmico, evoluam até formarem os nanotubos de carbono. Estas etapas estão esquematicamente representadas na Figura 66, além de estarem ilustradas com imagens de MET.

É importante ressaltar que certamente este não é o único (e sequer o predominante) mecanismo de formação de nanotubos em nosso sistema. Certamente o mecanismo tradicional de nucleação (a partir do catalisador) e crescimento através de etapas consecutivas de decomposição do precursor (esquematicamente representado na Figura 20) deve ser o dominante neste sistema. Entretanto, a proposta apresentada anteriormente (e esquematizada na Figura 66) não pode ser negligenciada, haja vista a clareza das imagens apresentadas, e o grande aumento na quantidade de NTCs com o aumento do tempo de tratamento térmico, sem a disponibilização de nova carga de precursor. Através das imagens de MET das amostras Benzeno/700/RC, Benzeno/700/RC/1hora e Benzeno/700/RC/6horas, presentes nas Figuras 49, 61 e 63, respectivamente, não restam dúvidas de que o tratamento térmico desempenha um papel importante (não o único) no processo de formação dos NTCs, e que muitos destes se formam a partir da coalescência de unidades de carbono estruturadas na forma de “correntes”. Entretanto, observou-se através das imagens de MEV do Bombril[®] aquecido a 700 °C pelo período de 30 minutos, sob atmosfera de argônio comercial (Figura 28), a formação de uma superfície altamente rugosa, com “grãos” que, em escala nanométrica, podem ser os responsáveis pelo crescimento dos MWCNTs. Neste caso, estes “grãos” nanométricos superficiais podem atuar como as partículas metálicas, de maneira similar àquelas citadas nos mecanismos de crescimento de NTCs (*Root Growth* e *Tip Growth*), através das quais os átomos de carbono gerados durante a pirólise do precursor podem se difundir para posteriormente precipitarem

na forma de NTCs. Desta forma, acredita-se que neste processo de síntese de NTCs, utilizando esponja de lã de aço comercial como catalisador, os dois mecanismos devam ocorrer concomitantemente. Com os resultados disponíveis até o momento, entretanto, torna-se prematuro especular sobre qual mecanismo seria mais ou menos favorecido.

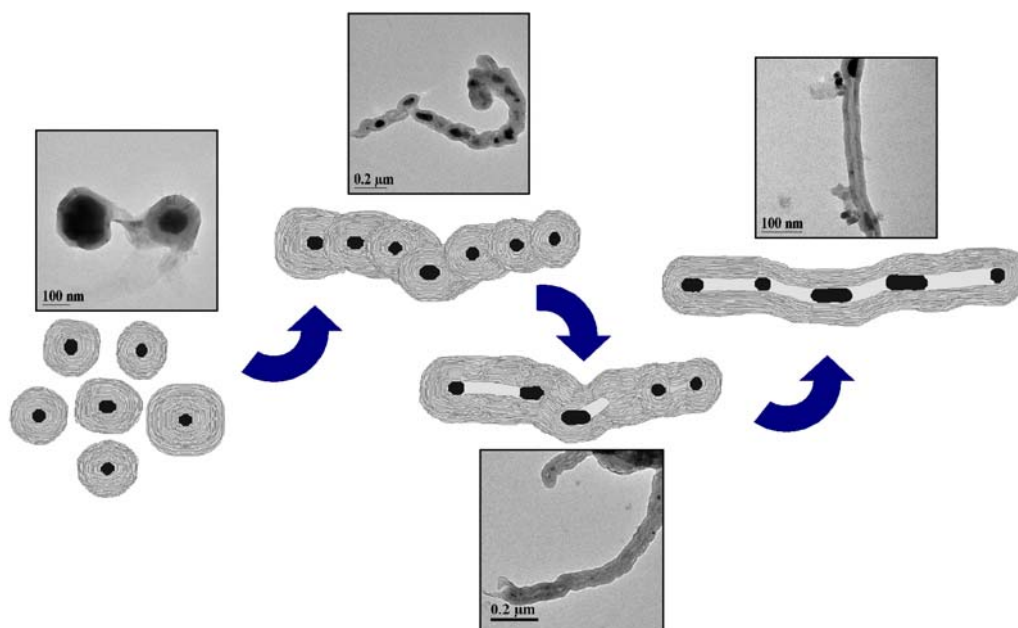


Figura 66: Etapas do mecanismo proposto de formação de NTCs.

4.6. Estudo do tempo de arraste de vapor do precursor

Todas as sínteses realizadas até este momento tiveram o mesmo tempo de passagem do precursor pelo forno (30 minutos). Desta forma, foram realizadas duas sínteses a 700 °C, utilizando-se benzeno como precursor e tempo de arraste de 5 e 60 minutos, sem posterior tratamento térmico, com o intuito de se verificar a influência deste parâmetro na síntese dos NTCs. A síntese utilizando 5 minutos resultou em apenas uma amostra, proveniente da região central do forno, uma vez que nos Fornos 1 e 2 não foi possível isolar nenhum

material após o tratamento ácido. A síntese utilizando 60 minutos de passagem do precursor pelo forno resultou em duas amostras provenientes das regiões RC e F2 do forno, não sendo observada a ocorrência de depósito de carbono sobre a superfície do catalisador posicionado no Forno 1. As condições experimentais, assim como as massas de Bombril[®] puro utilizadas nas duas sínteses, do Bombril[®] após a pirólise dos precursores e dos produtos obtidos após a dissolução do catalisador, estão apresentadas na Tabela 12.

Tabela 12: Condições experimentais referentes às sínteses utilizando benzeno como precursor de carbono, temperatura de pirólise de 700 °C e passagem do precursor por 5 e 60 minutos, iniciada imediatamente após o reator atingir a temperatura final.

Amostra	Precursor	Região do Forno	Massa do catalisador (g)	Massa após a pirólise (g)	Massa do produto final (g)
Benzeno/700/F1/5min	Benzeno	F1	0,2024	0,2057	-----
Benzeno/700/RC/5min	Benzeno	RC	0,2038	0,2052	indeterminada
Benzeno/700/F2/5min	Benzeno	F2	0,2034	0,2045	-----
Benzeno/700/F1/60min	Benzeno	F1	0,2023	0,2080	-----
Benzeno/700/RC/60min	Benzeno	RC	0,2029	0,2112	0,0040
Benzeno/700/F2/60min	Benzeno	F2	0,2026	0,2064	0,0013

A Figura 67 mostra apenas os difratogramas de raios X das amostras obtidas com 60 minutos de passagem de benzeno pelo forno, uma vez que a síntese com 5 minutos de arraste do precursor não teve rendimento suficiente (massa indeterminada), para a análise por DRX. Nestes difratogramas estão presentes os picos referentes aos planos basais do grafite.

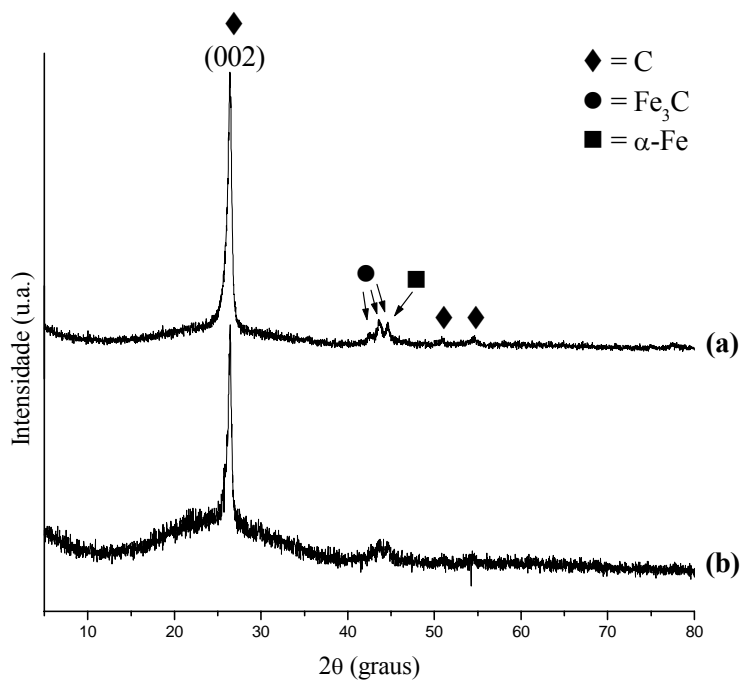


Figura 67: Difratogramas de raios X: (a) Benzeno/700/RC/60min; (b) Benzeno/700/F2/60min.

As análises por espectroscopia Raman das amostras obtidas com 5 e 60 minutos de passagem de precursor pelo forno, apresentaram o mesmo comportamento já observado anteriormente. Os espectros estão apresentados nas Figuras 68 e 69, respectivamente, e os valores de número de onda referentes às bandas D, G e G', bem como os valores de I_D/I_G para estas amostras estão representados na Tabela 13.

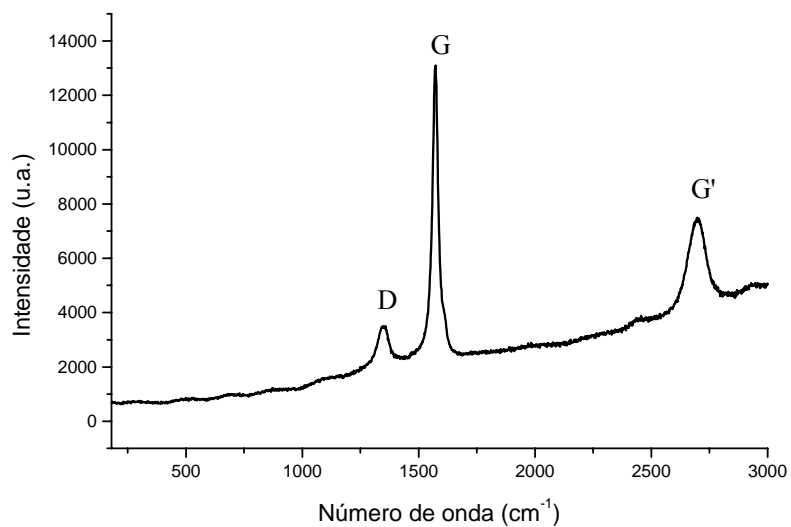


Figura 68: Espectro Raman: Benzeno/700/RC/5min.

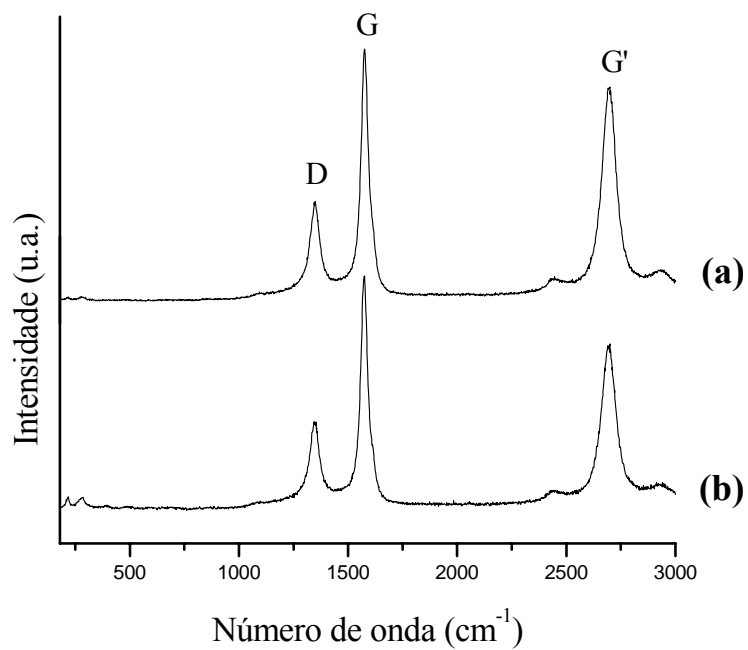


Figura 69: Espectros Raman: (a) Benzeno/700/RC/60min; (b) Benzeno/700/F2/60min.

Tabela 13: Valores de número de onda referentes às bandas D, G e G' e valores de I_D/I_G das amostras referentes às sínteses utilizando benzeno como precursor de carbono, temperatura de pirólise de 700 °C e passagem do precursor por 5 e 60 minutos, iniciada imediatamente após o reator atingir a temperatura final.

Amostra	Banda D (cm⁻¹)	Banda G (cm⁻¹)	Banda G' (cm⁻¹)	I_D/I_G
Benzeno/700/RC/5min	1349	1572	2697	0,27
Benzeno/700/RC/60min	1348	1576	2696	0,46
Benzeno/700/F2/60min	1347	1574	2694	0,46

O comportamento das amostras Benzeno/700/RC/60min e Benzeno/700/F2/60min, analisado através dos dados extraídos da Tabela 13, é bastante similar. Como os resultados de MET obtidos até então, a 700 °C, são relativos a amostras provenientes da região central do forno, a amostra Benzeno/700/RC/60min é que foi analisada por MET, juntamente com a amostra Benzeno/700/RC/5min. As imagens sugerem que somente 5 minutos de passagem de vapor de benzeno pelo forno não foi suficiente para a obtenção de nanotubos e/ou unidades de carbono (Figura 70). A elevada área superficial do catalisador, associada com o pouco tempo de pirólise do benzeno, não possibilitou o ordenamento dos átomos de carbono em estruturas mais organizadas.

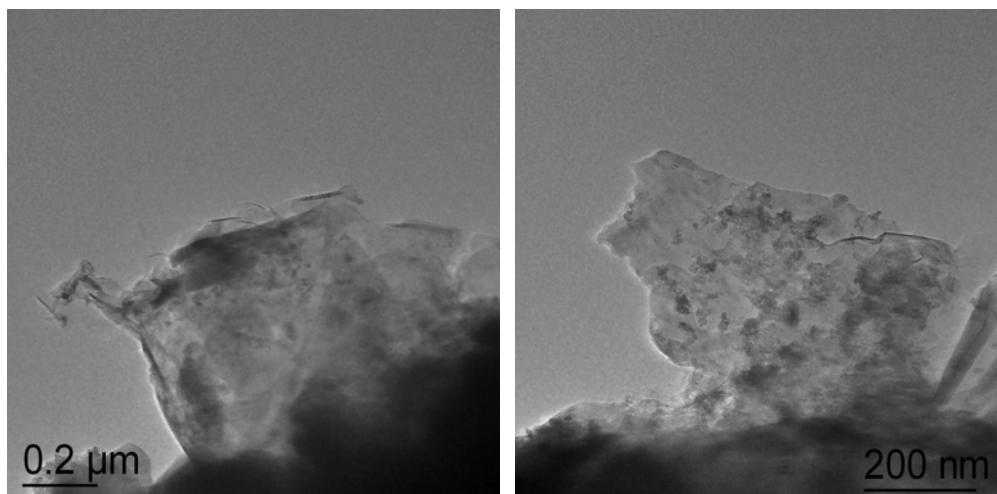


Figura 70: Imagens de MET da amostra Benzeno/700/RC/5min.

A amostra Benzeno/700/RC/60min foi formada basicamente por MWCNTs, como ilustrado na Figura 71, indicando que com o tempo maior de arraste do precursor até o forno, a formação de NTCs foi favorecida. Estes nanotubos se mostraram melhor formados, quando comparados com a amostra de apenas 30 minutos de arraste do precursor (Benzeno/700/RC – Figura 49). Além disso, a quantidade de espécies diferentes de MWCNTs é bem inferior nesta amostra. O tempo prolongado de pirólise possibilita uma maior organização dos átomos de carbono, e também uma organização contínua, possibilitando a formação de NTCs mais longos e melhor estruturados. Uma outra observação importante é que neste procedimento a quantidade de amostra produzida (0,0040 g, Tabela 12), é o dobro da produzida através da passagem do precursor por 30 minutos (0,0023 g, Tabela 7), como esperado.

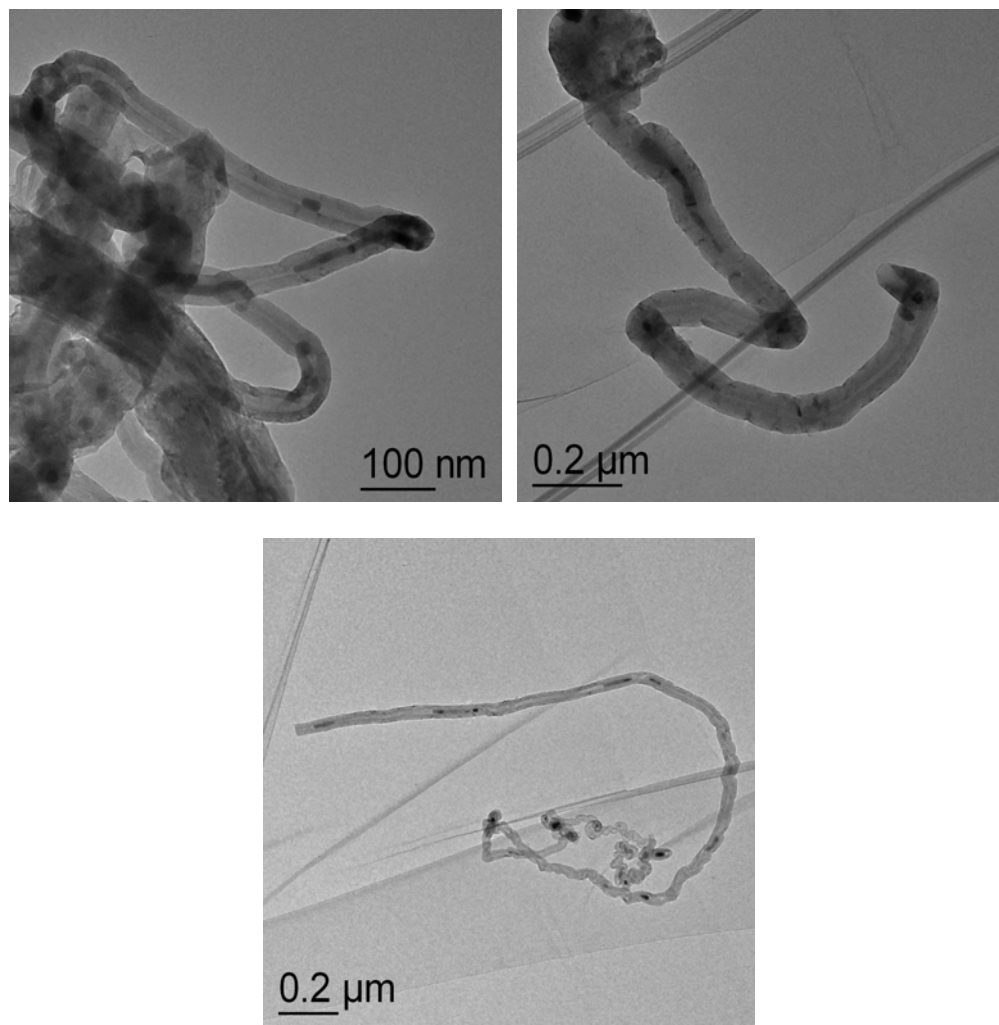


Figura 71: Imagens de MET da amostra Benzeno/700/RC/60min.

4.7. Utilização de outros precursores de carbono

Uma vez que as melhores condições iniciais para a síntese de MWCNTs a partir do benzeno foram estabelecidas, e com o intuito de tentar substituir o benzeno por outro precursor de carbono menos nocivo, do ponto de vista toxicológico, foram realizadas sínteses, nestas mesmas condições, com três diferentes precursores: etanol, tolueno e xileno, em temperatura de 700 °C. As sínteses tiveram 30 minutos de passagem de benzeno

pelo forno, seguido de tratamento térmico com duração de 1 hora. Cada síntese deu origem a três amostras, provenientes das três regiões do forno, exceto a síntese utilizando tolueno, cujas amostras foram obtidas da região central e do Forno 2. As condições experimentais, assim como as massas de Bombril[®] puro utilizadas nas três sínteses, do Bombril[®] após a pirólise dos precursores e dos produtos obtidos após a dissolução do catalisador, estão apresentadas na Tabela 14.

Tabela 14: Condições experimentais referentes às sínteses utilizando etanol, tolueno e xileno como precursores de carbono, temperatura de pirólise de 700 °C, passagem do precursor por 30 minutos, iniciada imediatamente após o reator atingir a temperatura final e tempo de tratamento térmico de 1 hora.

Amostra	Precursor	Região do Forno	Massa do catalisador (g)	Massa após a pirólise (g)	Massa do produto final (g)
Etanol/700/F1/1hora	Etanol	F1	0,2115	0,2219	0,0008
Etanol/700/RC/1hora	Etanol	RC	0,2120	0,2156	0,0022
Etanol/700/F2/1hora	Etanol	F2	0,2122	0,2145	0,0010
Tolueno/700/F1/1hora	Tolueno	F1	0,2028	0,2221	-----
Tolueno/700/RC/1hora	Tolueno	RC	0,2036	0,2079	0,0007
Tolueno/700/F2/1hora	Tolueno	F2	0,2009	0,2061	0,0010
Xileno/700/F1/1hora	Xileno	F1	0,2121	0,2287	Indeterminada
Xileno/700/RC/1hora	Xileno	RC	0,2121	0,2167	0,0019
Xileno/700/F2/1hora	Xileno	F2	0,2126	0,2175	0,0010

A amostra Xileno/700/F1/1hora apresentou massa muito pequena após a dissolução do catalisador, não sendo possível determiná-la. Consequentemente, esta amostra não pode ser caracterizada por DRX devido ao seu baixo rendimento. As outras amostras foram analisadas por DRX, e os difratogramas das amostras provenientes da pirólise do etanol, tolueno e xileno estão apresentados nas Figuras 72, 73 e 74, respectivamente.

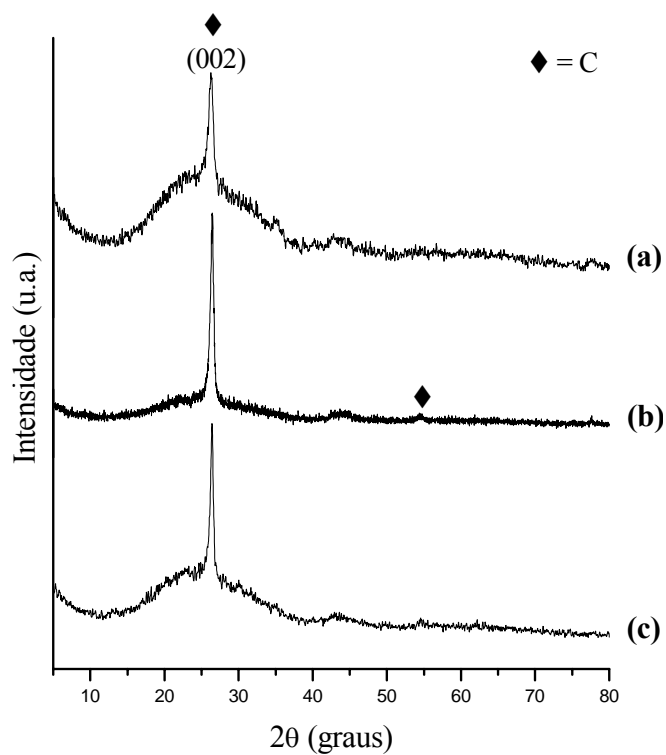


Figura 72: Difratogramas de raios X: (a) Etanol/700/F1/1hora; (b) Etanol/700/RC/1hora; (c) Etanol/700/F2/1hora.

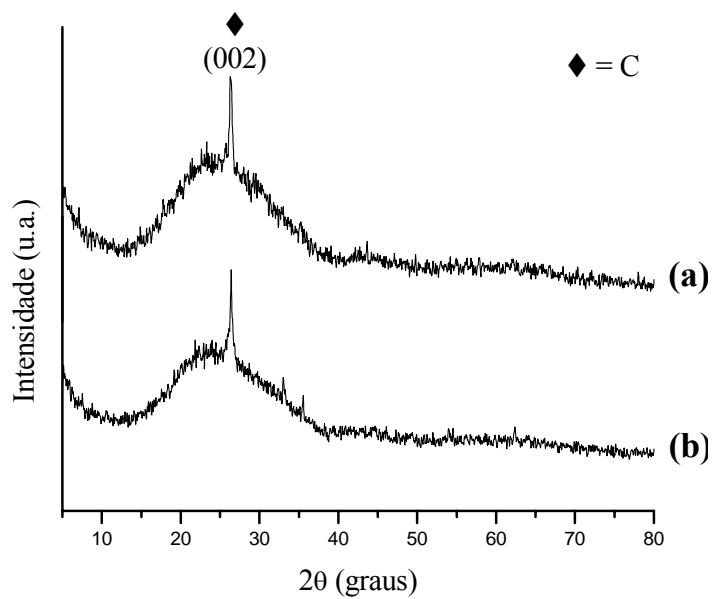


Figura 73: Difratogramas de raios X: (a) Tolueno/700/RC/1hora; (b) Tolueno/700/F2/1hora.

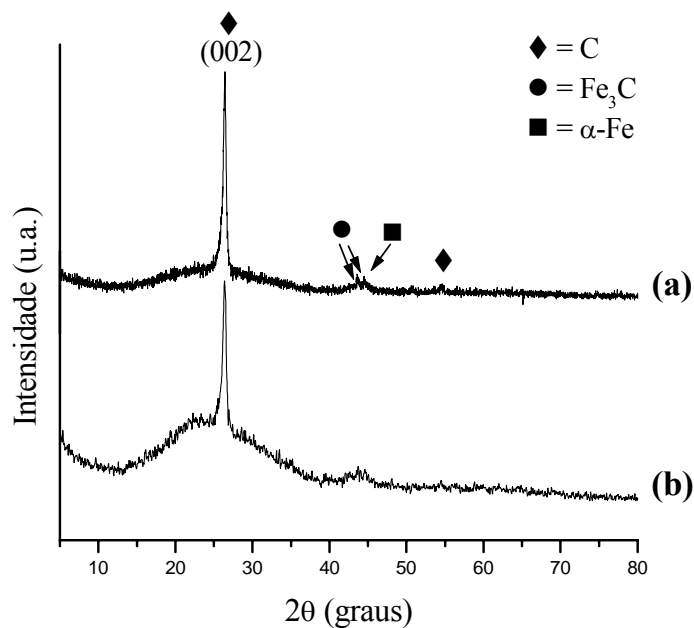


Figura 74: Difrátogramas de raios X: (a) Xileno/700/RC/1hora; (b) Xileno/700/F2/1hora.

Os difratogramas de raios X das amostras provenientes da pirólise do etanol, tolueno e xileno (Figuras 72, 73 e 74) apresentaram o pico referente aos planos (002) do grafite. Algumas amostras ainda apresentaram o halo característico de materiais amorfos, atribuído ao porta-amostra de vidro utilizado na análise de DRX, devido a pouca quantidade de amostra disponível para a análise.

Todas as amostras, inclusive aquela que não teve sua massa determinada, foram caracterizadas por espectroscopia Raman. Os espectros das amostras provenientes da pirólise do etanol, tolueno e xileno estão presentes nas Figuras 75, 76 e 77, respectivamente.

Os espectros Raman destas amostras indicam que estas são formadas por estruturas gráficas, podendo ser MWCNTs, uma vez que as bandas D, G e G' estão presentes em todos os espectros. Os valores de número de onda referentes às bandas D, G e G', bem como os valores de I_D/I_G para estas amostras estão representados na Tabela 15.

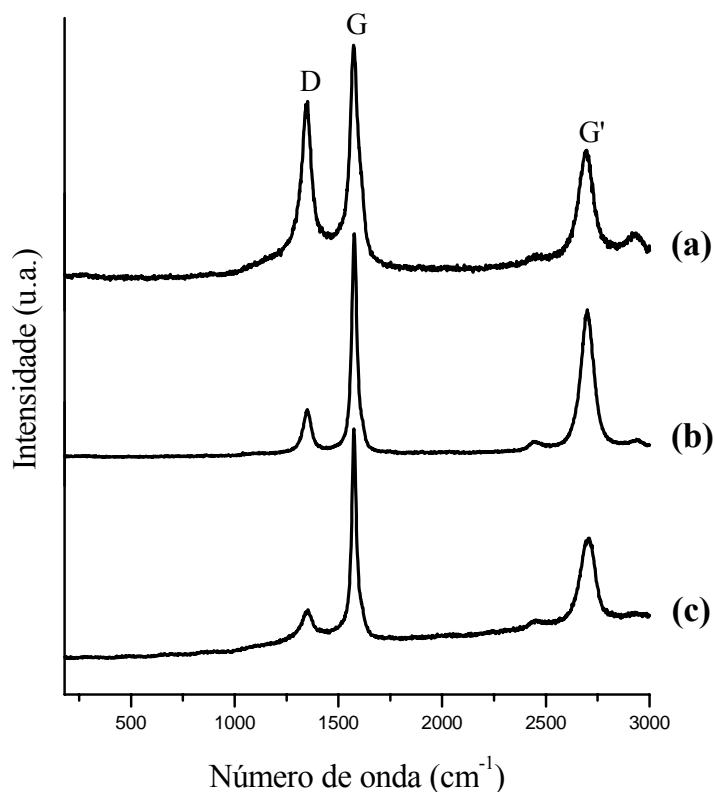


Figura 75: Espectros Raman: (a) Etanol/700/F1/1hora; (b) Etanol/700/RC/1hora; (c) Etanol/700/F2/1hora.

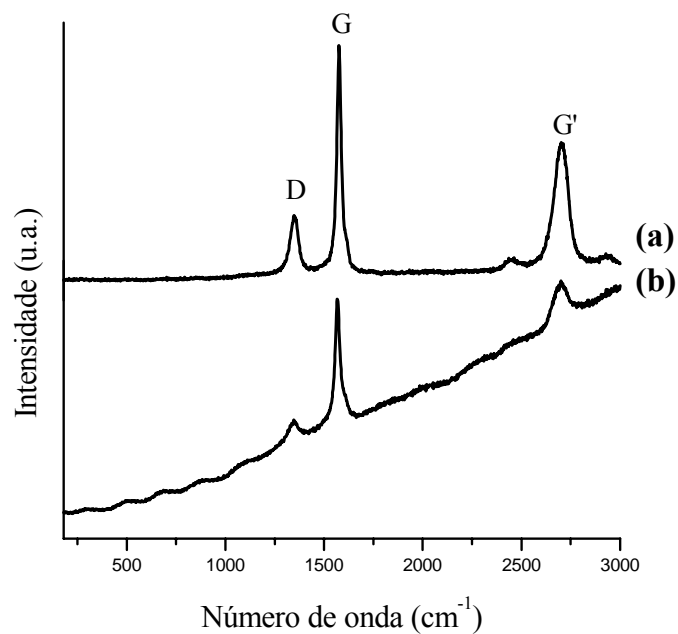


Figura 76: Espectros Raman: (a) Tolueno/700/RC/1hora; (b) Tolueno/700/F2/1hora.

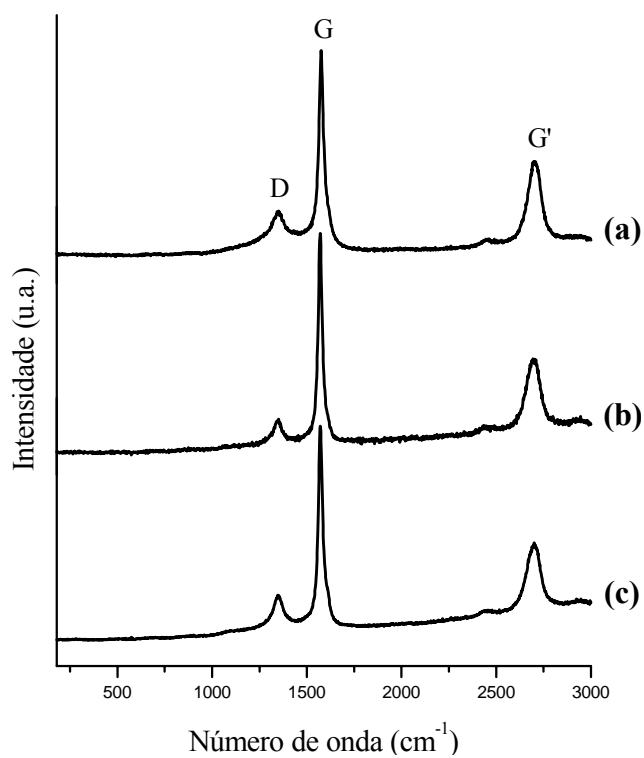


Figura 77: Espectros Raman: (a) Xileno/700/F1/1hora; (b) Xileno/700/RC/1hora; (c) Xileno/700/F2/1hora.

Tabela 15: Valores de número de onda referentes às bandas D, G e G', bem como os valores de I_D/I_G para as amostras provenientes das sínteses utilizando etanol, tolueno e xileno como precursores de carbono, temperatura de pirólise de 700 °C, passagem do precursor por 30 minutos, iniciada imediatamente após o reator atingir a temperatura final e tempo de tratamento térmico de 1 hora.

Amostra	Banda D (cm⁻¹)	Banda G (cm⁻¹)	Banda G' (cm⁻¹)	I_D/I_G
Etanol/700/F1/1hora	1346	1575	2694	0,87
Etanol/700/RC/1hora	1349	1576	2700	0,31
Etanol/700/F2/1hora	1348	1575	2701	0,37
Tolueno/700/RC/1hora	1349	1576	2702	0,49
Tolueno/700/F2/1hora	1343	1568	2703	0,29
Xileno/700/F1/1hora	1347	1576	2703	0,35
Xileno/700/RC/1hora	1346	1571	2695	0,21
Xileno/700/F2/1hora	1348	1572	2696	0,39

As amostras selecionadas para a análise de MET são todas provenientes da região central do reator, Etanol/700/RC/1hora, Tolueno/700/RC/1hora e Xileno/700/RC/1hora. As imagens de MET das três amostras revelam resultados promissores com relação à utilização de etanol, tolueno e xileno como precursores de carbono na síntese de NTCs. Das três amostras analisadas, a amostra Etanol/700/RC/1hora (Figura 78) foi a que apresentou as estruturas de carbono ainda em um estágio prévio à formação de NTCs. As imagens das amostras Tolueno/700/RC/1hora (Figura 79 (a) e (b)) e Xileno/700/RC/1hora (Figura 80 (b)), apresentaram nanotubos com cavidade interna bem formada, sendo que a última ainda mostra NTCs bem longos (Figura 80 (a) e (c)).

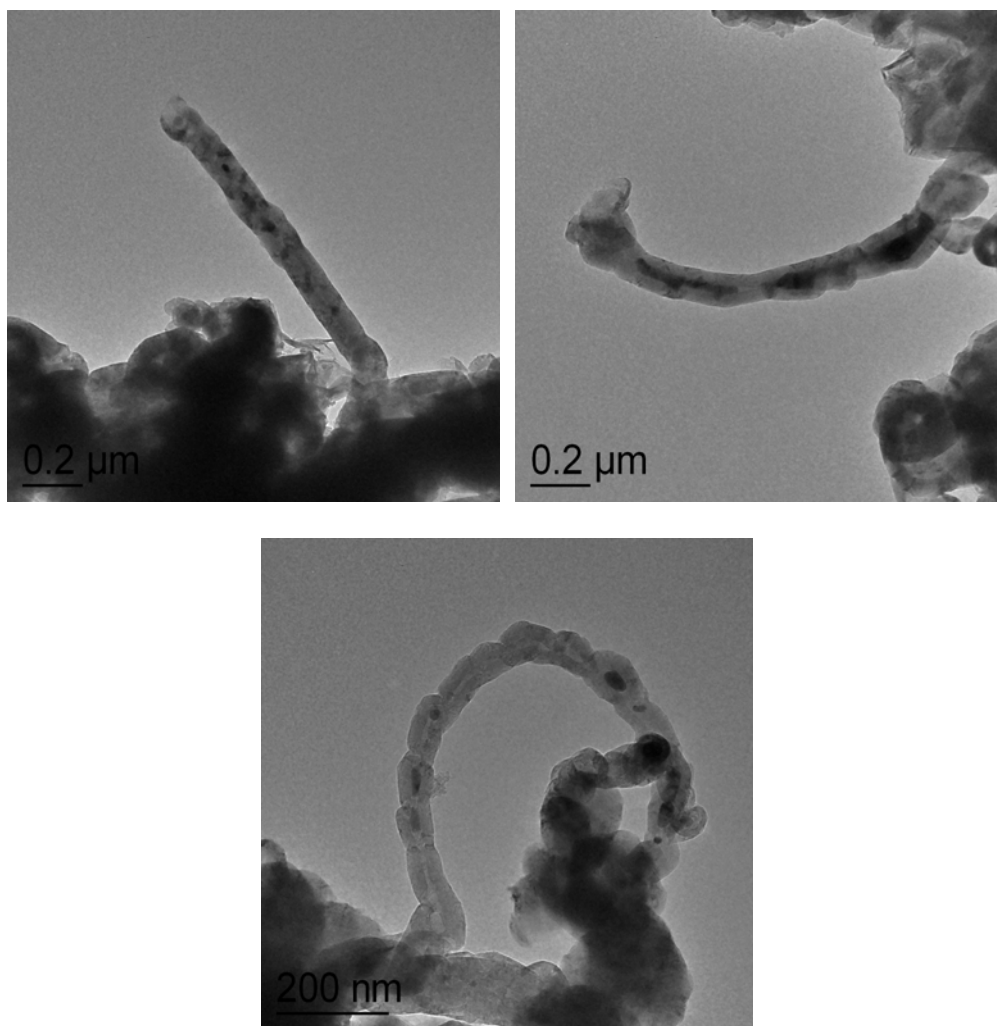


Figura 78: Imagens de MET da amostra Etanol/700/RC/1hora.

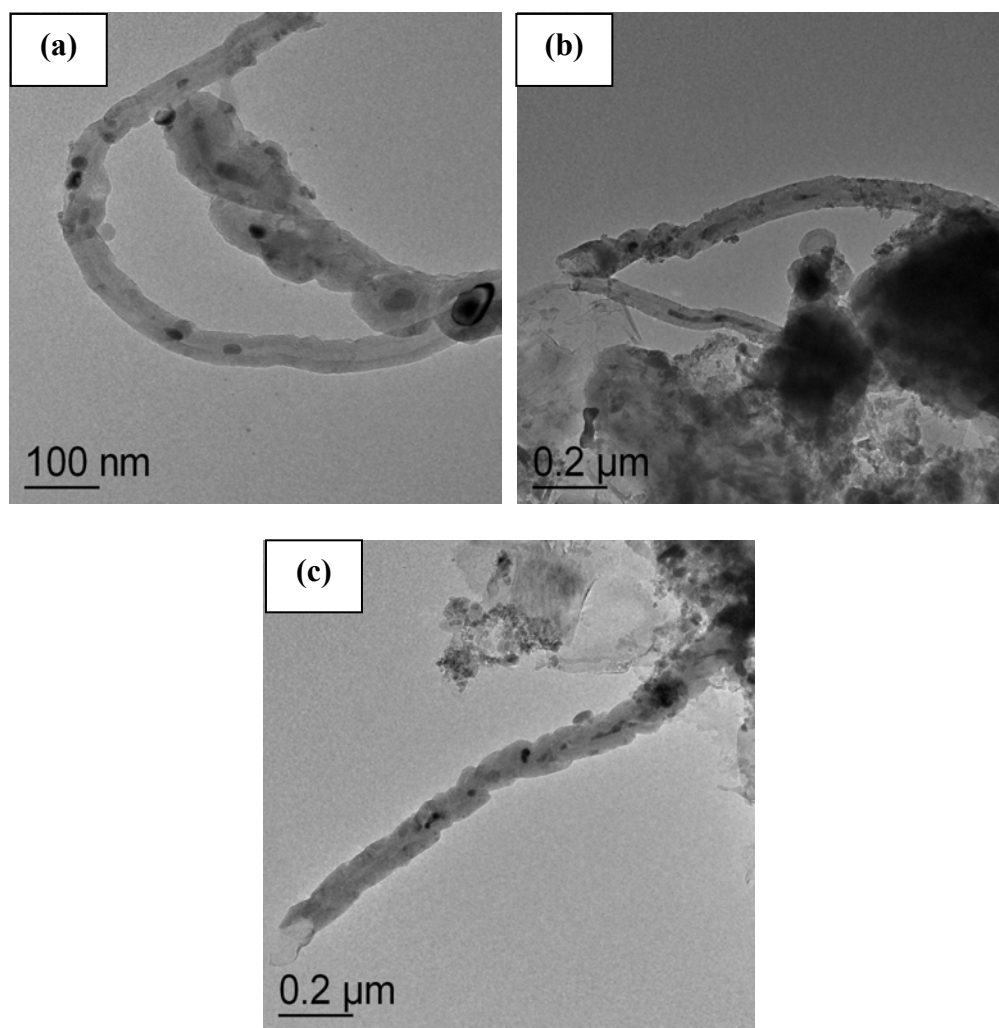


Figura 79: Imagens de MET da amostra Tolueno/700/RC/1hora.

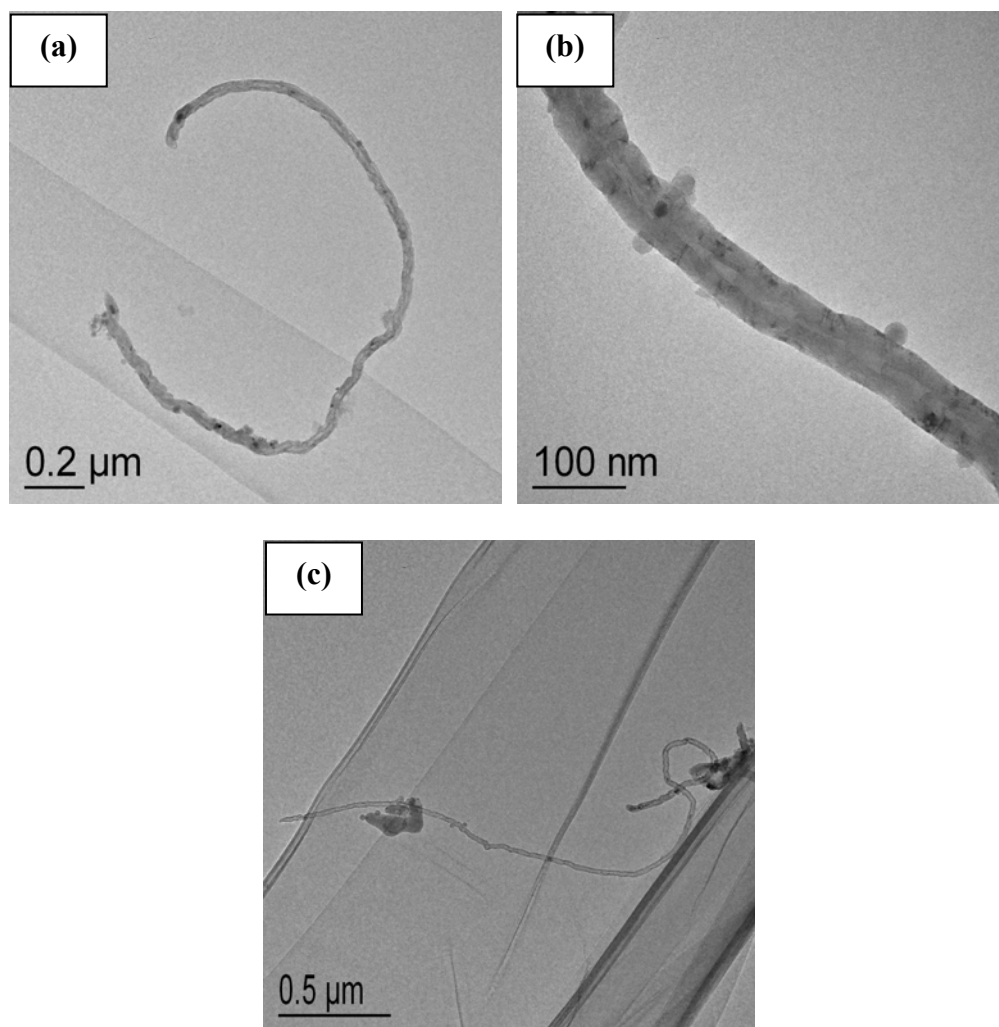


Figura 80: Imagens de MET da amostra Xileno/700/RC/1hora.

4.8. Estudo do tempo de tratamento térmico realizado no Bombril[®] previamente a passagem do precursor pelo forno

Baseado na possibilidade de se criar sítios catalíticos na superfície do Bombril[®], que possam catalisar melhor o crescimento de NTCs, através do aquecimento deste material em atmosfera inerte, duas sínteses foram realizadas posteriormente ao aquecimento de 30 minutos do catalisador. As amostras de Bombril[®] foram colocadas nas três regiões do forno

e, antes que o precursor fosse introduzido no reator, o catalisador foi submetido a um tratamento térmico de 30 minutos, a 700 °C, sob atmosfera de argônio. Em ambas as sínteses o precursor utilizado foi o benzeno e o tempo de passagem deste pelo forno foi de 30 minutos. A diferença entre as sínteses foi o tratamento térmico de 6 horas realizado em uma delas.

Previamente às sínteses, o Bombril[®] puro foi submetido a um tratamento térmico de 30 minutos a 700 °C. Em seguida as três amostras de Bombril[®], provenientes das três regiões do forno foram analisadas por DRX (Figura 81).

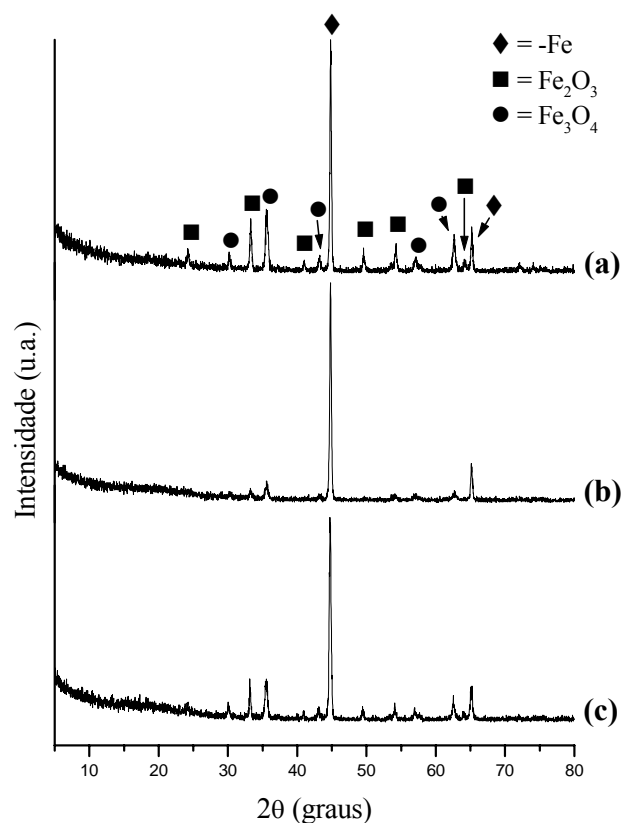


Figura 81: Difratomogramas de raios X do Bombril[®] aquecido a 700 °C (a) no Forno 1, (b) na região central do forno e (c) no Forno 2, pelo período de 30 minutos, sob atmosfera de argônio comercial.

Os difratogramas presentes na Figura 81 apresentam picos referentes à Fe_2O_3 e Fe_3O_4 . O catalisador posicionado no Forno 1 sofre uma oxidação levemente maior do que os catalisadores em outras regiões do forno. Este fato pode ser observado tanto no DRX quanto na massa do Bombril[®] depois de aquecido. O catalisador posicionado na região central oxida menos com relação aos outros dois. As massas do catalisador antes e após o aquecimento estão presentes na Tabela 16.

Tabela 16: Massa do Bombril[®] antes e após o aquecimento a 700 °C, pelo período de 30 minutos, sob atmosfera de argônio comercial.

Amostra	Massa do Bombril [®] antes do aquecimento (g)	Massa do Bombril [®] após o aquecimento (g)
Bombril [®] /700/F1	0,2052	0,2163
Bombril [®] /700/RC	0,2047	0,2076
Bombril [®] /700/F2	0,2053	0,2087

Após a realização do aquecimento do Bombril[®], realizamos as duas sínteses descritas acima. As amostras analisadas por DRX, espectroscopia Raman e MET foram provenientes da região central do forno, como fator de comparação com os resultados já caracterizados anteriormente. As condições experimentais, assim como as massas de Bombril[®] puro utilizadas nas duas sínteses, do Bombril[®] após a pirólise dos precursores e dos produtos obtidos após a dissolução do catalisador, estão apresentadas na Tabela 17.

Tabela 17: Condições experimentais referentes às sínteses utilizando benzeno como precursores de carbono, temperatura de pirólise de 700 °C, passagem do precursor por 30 minutos, iniciada 30 minutos após o reator atingir a temperatura final e tempo de tratamento térmico de 6 horas (este último em apenas uma das sínteses).

Amostra	Precursor	Região do Forno	Massa do catalisador (g)	Massa após a pirólise (g)	Massa do produto final (g)
Bombril [®] _{30min} /Benz/700/RC	Benzeno	RC	0,2083	0,2154	0,0017
Bombril [®] _{30min} /Benz/700/RC/6horas	Benzeno	RC	0,2058	0,2100	0,0005

As amostras Bombril[®]_{30min}/Benz/700/RC e Bombril[®]_{30min}/Benz/700/RC/6horas foram caracterizadas por DRX (Figura 82) e espectroscopia Raman (Figura 83). Ambas as análises sugerem que as amostras são compostas por estruturas de carbono grafítico.

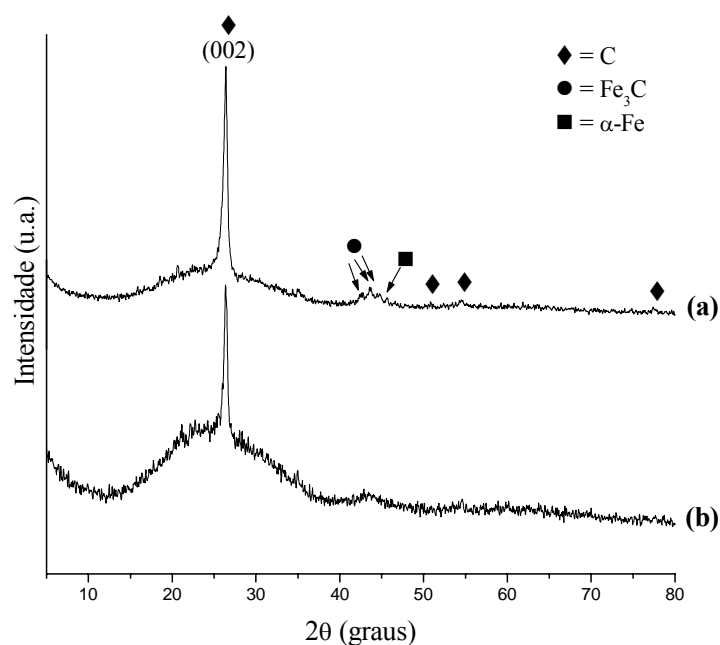


Figura 82: Difratogramas de raios X: (a) Bombril[®]_{30min}/Benz/700/RC; (b) Bombril[®]_{30min}/Benz/700/RC/6horas.

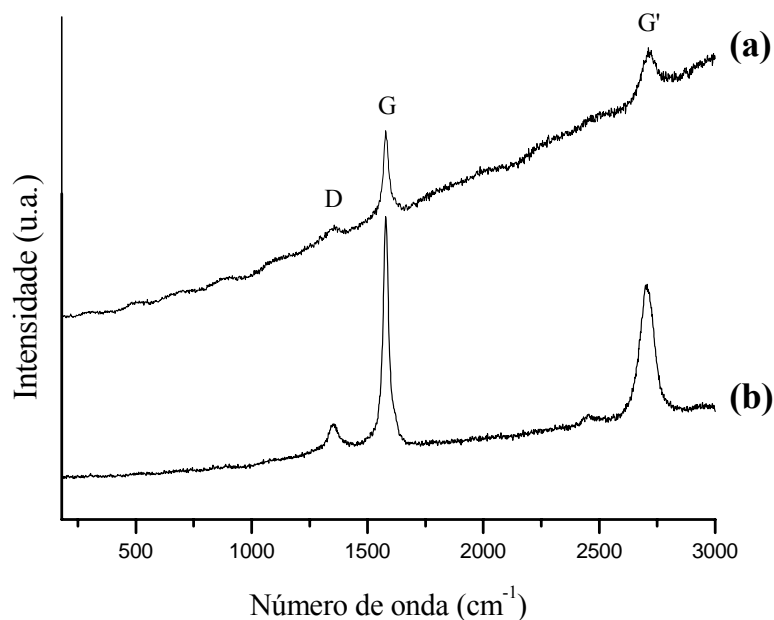


Figura 83: Espectros Raman: (a) Bombril[®]_{30min}/Benz/700/RC; (b) Bombril[®]_{30min}/Benz/700/RC/6horas.

Os valores de número de onda referentes às bandas D, G e G', bem como os valores de I_D/I_G para estas amostras estão representados na Tabela 18.

Tabela 18: Valores de número de onda referentes às bandas D, G e G', bem como os valores de I_D/I_G para as amostras referentes às sínteses utilizando benzeno como precursores de carbono, temperatura de pirólise de 700 °C, passagem do precursor por 30 minutos, iniciada 30 minutos após o reator atingir a temperatura final e tempo de tratamento térmico de 6 horas (este último em apenas uma das sínteses).

Amostra	Banda D (cm ⁻¹)	Banda G (cm ⁻¹)	Banda G' (cm ⁻¹)	I_D/I_G
Bombril [®] _{30min} /Benz/700/RC	1357	1580	2718	-----
Bombril [®] _{30min} /Benz/700/RC/6horas	1353	1579	2706	0,18

As amostras Bombril[®]_{30min}/Benz/700/RC e Bombril[®]_{30min}/Benz/700/RC/6horas também foram analisadas por MET e os resultados indicam que o tratamento térmico realizado no Bombril[®] antes da passagem do precursor pelo forno resulta na diminuição da atividade catalítica do catalisador. Isto pode ocorrer devido à oxidação do ferro metálico. A formação de óxidos na superfície do catalisador provavelmente faz com que este tenha sua atividade catalítica afetada. As imagens das amostras Bombril[®]_{30min}/Benz/700/RC e Bombril[®]_{30min}/Benz/700/RC/6horas estão presentes nas Figuras 84 e 85, respectivamente.

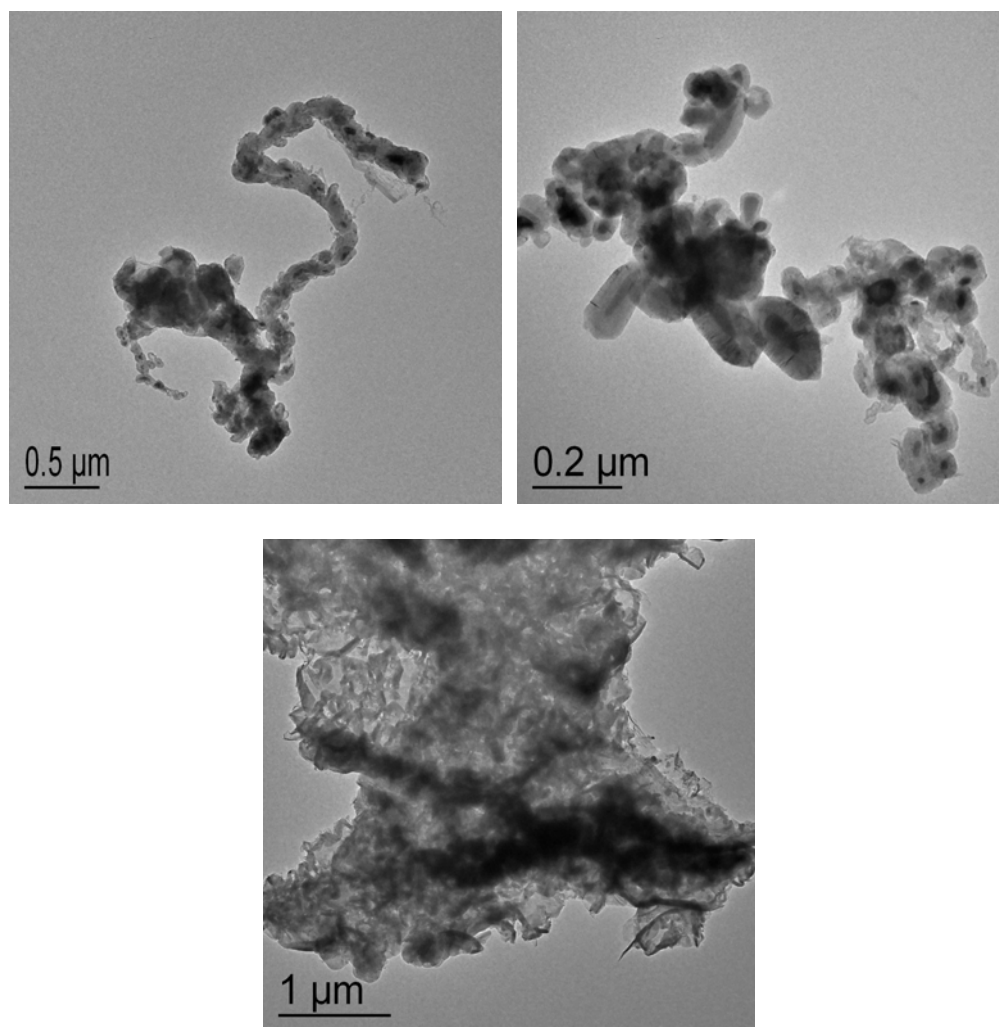


Figura 84: Imagens de MET da amostra Bombril[®]_{30min}/Benz/RC/700.

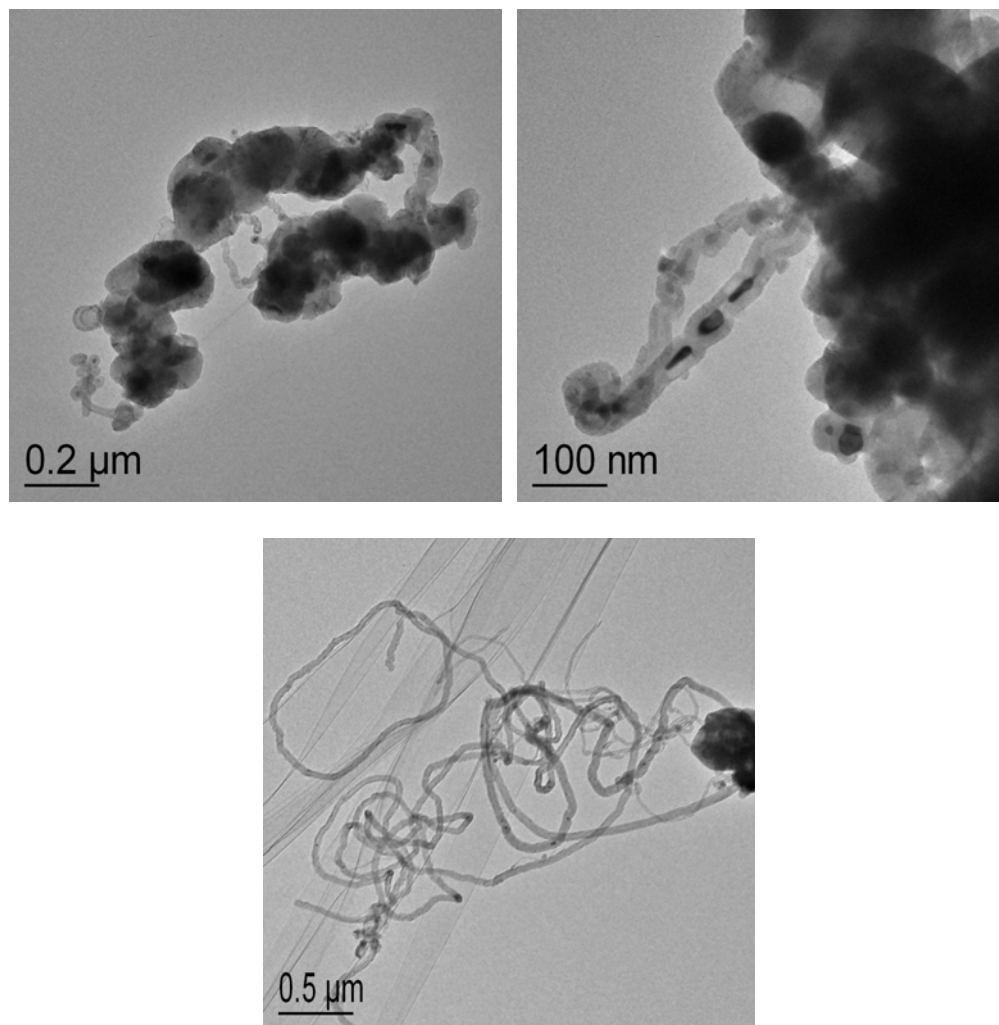


Figura 85: Imagens de MET da amostra Bombril[®]_{30min}/Benz/700/RC/6horas.

Na Figura 84 não se observa a presença de NTCs, apenas um aglomerado de estruturas de carbono sem organização espacial. Na Figura 85 observam-se algumas estruturas do tipo “corrente” e alguns NTCs, porém é nítido que o tratamento térmico realizado no Bombril[®] não potencializa o catalisador, tendo em vista que se compararmos esta amostra com a amostra Benzeno/700/RC/6horas (Figura 63), obtida sem tratamento térmico prévio no Bombril[®], veremos uma grande diferença com relação à proporção de MWCNTs.

5. CONCLUSÕES

- A utilização de esponja de lã de aço comercial (Bombril[®]) como catalisador na síntese de NTCs através do método de decomposição catalítica de hidrocarbonetos foi testada, e os resultados indicaram a viabilidade deste processo, ou seja, o Bombril[®] se apresenta como um catalisador em potencial para a síntese de MWCNTs;
- a pirólise do benzeno em temperaturas mais brandas (700 °C) favorece a formação de grande quantidade de estruturas do tipo “corrente” e poucos MWCNTs;
- o tratamento térmico prolongado (6 horas) realizado nas amostras, após a pirólise do benzeno (700 °C), tem papel fundamental na formação de grande quantidade de MWCNTs;
- o mecanismo de formação de NTCs proposto neste trabalho está coerente com os resultados de MET obtidos até então, porém ainda se necessita a obtenção de um número maior de resultados e evidências experimentais para que este mecanismo seja validado;
- o tempo prolongado (60 minutos) de passagem de vapor de benzeno pelo forno favorece a formação de MWCNTs mais longos e melhor estruturados;
- o tratamento térmico de 30 minutos realizado no Bombril[®] antes da passagem do benzeno pelo forno não potencializa o catalisador;
- a síntese de NTCs utilizando o benzeno como precursor ainda pode ser otimizada;
- os resultados obtidos a partir da pirólise do cicloexano são insuficientes, não sendo possível, desta forma, descartar a eficiência deste precursor no processo de síntese de NTCs utilizando esponja de lã de aço comercial como catalisador, uma vez que as condições de síntese ainda podem ser otimizadas;

- os resultados preliminares das sínteses utilizando etanol, tolueno e xileno são bastante promissores, no que diz respeito também à obtenção de NTCs em grande quantidade;
- a alteração em uma única variável de síntese, no método de decomposição catalítica de hidrocarbonetos utilizando esponja de lã de aço comercial como catalisador, resulta na obtenção de produtos com características distintas.

6. ETAPAS FUTURAS

- Finalizar a caracterização dos materiais obtidos no processo de síntese através de MET e MEV, bem como avaliar o grau de pureza destes materiais através de análise termogravimétrica (TGA);
- realizar sínteses utilizando etanol, tolueno e xileno como precursores de carbono, em condições idênticas àsquelas realizadas com o benzeno, onde se observou a maior quantidade de MWCNTs formados até o estágio atual do trabalho;
- otimização da síntese de MWCNTs utilizando Bombril[®] como catalisador, ajustando ainda mais os parâmetros de síntese analisados até o presente momento, e também a partir de alterações em parâmetros que se mantiveram fixos, como por exemplo fluxo de gás de arraste, massa do catalisador, disposição do catalisador no reator e composição do gás de arraste utilizado;
- realização de sínteses utilizando outras esponjas de lã de aço comerciais, como por exemplo Assolan[®];
- análise das propriedades (elétricas, de transporte, entre outras) dos materiais obtidos, para que se avalie a possibilidade de futuras aplicações tecnológicas.

7. REFERÊNCIAS

[1] DRESSELHAUS, M. S., DRESSELHAUS, G., EKLUND, P. C., **Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes**, Academic Press, New York, 1996.

[2] DRESSELHAUS, M. S., Future directions in carbon science, **Annual Review of Materials Research**, v. 27, p. 1-34, 1997.

[3] TERRONES, M., Science and technology of the twenty-first century: Synthesis, properties, and applications of carbon nanotubes, **Annual Review of Materials Research**, v. 33, p. 419-501, 2003.

[4] http://www.danielprince.co.uk/180px-Diamond_unit_cell.PNG (último acesso em 10/06/2007).

[5] KROTO, H. W., HEATH, J. R., O'BRIEN, S. C., CURL, R. F., SMALLEY, R. E., C₆₀:Buckminsterfullerene, **Nature**, v. 318, p. 162-163, 1985.

[6] <http://www.popmath.org.uk/sculpture/images/c60.jpg> (último acesso em 10/06/2007).

[7] MARKS, N. A., MCKENZIE, D. R., PAILTHORPE, B. A., BERNASCONI, M., PARRINELLO, M., Microscopic structure of tetrahedral amorphous carbon, **Physical Review Letters**, v. 76, n. 5, p. 768-771, 1996.

- [8] IJIMA, S., Helical microtubules of graphitic carbon, **Nature**, v. 354, p. 56-58, 1991.
- [9] GROBERT, N., Carbon nanotubes – becoming clean, **Materials Today**, v. 10, n. 1-2, p. 28-35, 2007.
- [10] BERTHOLDO, R., Síntese e caracterização de novas formas de carbono obtidas a partir da pirólise de precursores poliméricos incorporados em vidros porosos, **Dissertação de Mestrado**, DQ-UFPR, 2001.
- [11] <http://fixedreference.org/2006-Wikipedia-CD-Selection/images/65/6505.png> (último acesso em 10/06/2007).
- [12] BELIN, T., EPRON, F., Characterization methods of carbon nanotubes: A review, **Materials Science and Engineering B**, v. 119, p. 105-118, 2005.
- [13] Pesquisa realizada no ISI Web of Science com a palavra chave “*carbon nanotubes*”.
- [14] AJAYAN, P. M., Nanotubes from carbon, **Chemical Reviews**, v. 99, n. 7, p. 1787-1799, 1999.
- [15] <http://ramonflores.br.tripod.com/ler-portugues/mozilla/nanotubos.html> (último acesso em 10/06/2007).

- [16] THOSTENSON, E. T., REN, Z., CHOU, T. W., Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: A review, **Composites Science and Technology**, v. 61, p. 1899–1912, 2001.
- [17] TANAKA, K., YAMABE, T., FUKUI, K., **The Science and Technology of Carbon Nanotubes**, Elsevier Science Ltd, New York, 1999.
- [18] BETHUNE, D. S., KLANG, C. H., DE VRIES, M. S., GORMAN, G., SAVOY, R., VAZQUEZ, J., BEYERS, R., Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls, **Nature**, v. 363, p. 605-607, 1993.
- [19] TERRONES, M., TERRONES, H., BANHART, F., CHARLIER, J.-C., AJAYAN, P. M., Coalescence of single-walled carbon nanotubes, **Science**, v. 288, p. 1226-1229, 2000.
- [20] YAKOBSON, B. I., SMALLEY, R. E., Fullerene nanotubes: $C_{1,000,000}$ and beyond, **American Scientist**, v. 85, p. 324-337, 1997.
- [21] DRESSELHAUS, M. S., DRESSELHAUS, G., JORIO, A., Unusual properties and structure of carbon nanotubes, **Annual Review of Materials Research**, v. 34, p. 247-278, 2004.
- [22] ODOM, T. W., HUANG, J.-L., KIM, P., LIEBER, C. M., Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes, **Nature**, v. 391, p. 62-64, 1998.

- [23] SAITO, R., FUJITA, M., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M. S., Electronic structure of chiral graphene tubules, **Applied Physics Letters**, v. 60, n. 18, p. 2204-2206, 1992.
- [24] SAITO, R., FUJITA, M., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M. S., Electronic structure of graphene tubules based on C₆₀, **Physical Review B**, v. 46, n. 3, p. 1804-1811, 1992.
- [25] HAMADA, N., SAWADA, S., OSHIYAMA, A., New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules, **Physical Review Letters**, v. 68, n. 10, p. 1579-1581, 1992.
- [26] MINTMIRE, J. W., DUNLAP, B. I., WHITE, C. T., Are fullerene tubules metallic?, **Physical Review Letters**, v. 68, n. 5, p. 631-634, 1992.
- [27] WILDÖER, J. W. G., VENEMA, L. C., RINZLER, A. G., SMALLEY, R. E., DEKKER, C., Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes, **Nature**, v. 391, p. 59-62, 1998.
- [28] EBBESEN, T. W., LEZEC, H. J., HIURA, H., BENNETT, J. W., GHAEMI, H. F., THIO, T., Electrical conductivity of individual carbon nanotubes, **Nature**, v. 382, p. 54-56, 1996.
- [29] ZHANG, Z., LIEBER, C. M., Nanotube structure and electronic properties probed by scanning tunneling microscopy, **Applied Physics Letters**, v. 62, n. 22, p. 2792-2794, 1993.

- [30] CARROLL, D. L., REDLICH, P., AJAYAN, P. M., CHARLIER, J. C., BLASE, X., DE VITA, A., CAR, R., Electronic structure and localized states at carbon nanotube tips, **Physical Review Letters**, v. 78, n. 14, p. 2811-1814, 1997.
- [31] DEMCZYK, B. G., WANG, Y. M., CUMINGS, J., HETMAN, M., HAN, W., ZETTL, A., RITCHIE, R. O., Direct mechanical measurement of the tensile strength and elastic modulus of multiwalled carbon nanotubes, **Materials Science and Engineering A**, v. 334, p. 173-178, 2002.
- [32] SINNOTT, S. B., SHENDEROVA, O. A., WHITE, C. T., BRENNER, D. W., Mechanical properties of nanotubule fibers and composites determined from theoretical calculations and simulations, **Carbon**, v. 36, n. 1-2, p. 1-9, 1998.
- [33] TREACY, M. M. J., EBBESEN, T. W., GIBSON, J. M., Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes, **Nature**, v. 381, p. 678-680, 1996.
- [34] TU, Z. C., CAN, Z., YANG, O., Single-walled and multiwalled carbon nanotubes viewed as elastic tubes with the effective Young's moduli dependent on layer number, **Physical Review B**, v. 65, p. 2334071-2334074, 2002.
- [35] FALVO, M. R., CLARY, G. J., TAYLOR, R. M., CHI, V., BROOKS JR, F. P., WASHBURN, S., SUPERFINE, R., Bending and buckling of carbon nanotubes under large strain, **Nature**, v. 389, p. 582-584, 1997.

[36] KIM, P., SHI, L., MAJUMDAR, A., MCEUEN, P. L., Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes, **Physical Review Letters**, v. 87, n. 21, p. 2155021-2155024, 2001.

[37] BERBER, S., KWON, Y. K., TOMÁNEK, D., Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes, **Physical Review Letters**, v. 84, n. 20, p. 4613-4616, 2000.

[38] http://www.ahwahneetech.com/technology/image_gallery.htm (último acesso em 10/06/2007).

[39] BAUGHMAN, R. H., ZAKHIDOV, A. A., DE HEER, W. A., Carbon Nanotubes - the Route Toward Applications, **Science**, v. 297, p. 787-792, 2002.

[40] POOLE, C. P. Jr., OWENS, F. J., **Introduction to Nanotechnology**, Willey – Interscience, New Jersey, 2003.

[41] SAITO, Y., UEMURA, S., Field emission from carbon nanotubes and its application to electron sources, **Carbon**, v. 38, p. 169-182, 2000.

[42] CHOI, W. B., CHUNG, D. S., KANG, J. H., KIM, H. Y., JIN, Y. W., HAN, I. T., LEE, Y. H., JUNG, J. E., LEE, N. S., PARK, G. S., KIM, J. M., Fully sealed, high-brightness carbon-nanotube field-emission display, **Applied Physics Letters**, v. 75, n. 20, p. 3129-3131, 1999.

[43] CHOPRA, S., PHAM, A., GAILLARD, J., PARKER, A., RAO, A. M., Carbon-nanotube-based resonant-circuit sensor for ammonia, **Applied Physics Letters**, v. 80, n. 24, p. 4632-4634, 2002.

[44] HIRSCHER, M., BECHER, M., HALUSKA, M., QUINTEL, A., SKAKALOVA, V., CHOI, Y-M., DETTLAFF-WEGLIKOWSKA, U., ROTH, S., STEPANEK, I., BERNIER, P., LEONHARDT, A., FINK, J., Hydrogen storage in carbon nanostructures, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 330–332, p. 654–658, 2002.

[45] WEI, J., ZHU, H., WU, D., WEI, B., Carbon nanotube filaments in household light bulbs, **Applied Physics Letters**, v. 84, n. 24, p. 4869-4871, 2004.

[46] SINHA, N., YEOW, J. T. W., Carbon nanotubes for biomedical applications, **IEEE Transactions on Nanobioscience**, v. 4, n. 2, p. 180-195, 2005.

[47] EBBESEN, T. W., AJAYAN, P. M., Large-scale synthesis of carbon nanotubes, **Nature**, v. 358, p. 220-221, 1992.

[48] IIJIMA, S., ICHIHASHI, T., Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter, **Nature**, v. 363, p. 603-605, 1993.

[49] JOURNET, C., MASER, W. K., BERNIER, P., LOISEAU, A., LA CHAPELLE, M. L., LEFRANT, S., DENIARD, P., LEE, R., FISCHER, J. E., Large-scale production of

single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique, **Nature**, v. 388, p. 756-758, 1997.

[50] SHI, Z., LIAN, Y., LIAO, F. H., ZHOU, X., GU, Z., Zhang, Y., IIJIMA, S., LI, H., YUE, K. T., ZHANG, S-L., Large scale synthesis of single-wall carbon nanotubes by arc-discharge method, **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 61, p. 1031-1036, 2000.

[51] ANDO, Y., ZHAO, X., SHIMOYAMA, H., Structure analysis of purified multiwalled carbon nanotubes, **Carbon**, v. 39, p. 569-574, 2001.

[52] ANTISARI, M. V., MARAZZI, R., KRSMANOVIC, R., Synthesis of multiwall carbon nanotubes by electric arc discharge in liquid environments, **Carbon**, v. 41, p. 2393-2401, 2003.

[53] LV, X., DU, F., MA, Y., WU, Q., CHEN, Y., Synthesis of high quality single-walled carbon nanotubes at large scale by electric arc using metal compounds, **Carbon**, v. 43, p. 2020-2022, 2005.

[54] DU, F., MA, Y., LV, X., HUANG, Y., LI, F., CHEN, Y., The synthesis of single-walled carbon nanotubes with controlled length and bundle size using the electric arc method, **Carbon**, v. 44, p. 1327-1330, 2006.

[55] <http://ipn2.epfl.ch/CHBU/NTproduction1.htm> (último acesso em 10/06/2007).

[56] THESS, A., LEE, R., NIKOLAEV, P., DAI, H., PETIT, P., ROBERT, J., XU, C., LEE, Y. H., KIM, S. G., RINZLER, A. G., COLBERT, D. T., SCUSERIA, G. E., TOMÁNEK, D., FISCHER, J. E., SMALLEY, R. E., Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes, **Science**, v. 273, p. 483-487, 1996.

[57] RUMMELI, M. H., PALEN, E. B., GEMMING, T., PICHLER, T., KNUPFER, M., KALBAC, M., DUNSCH, L., JOST, O., SILVA, S. R. P., POMPE, W., BUCHNER, B., Novel catalysts, room temperature, and the importance of oxygen for the synthesis of single-walled carbon nanotubes, **Nano Letters**, v. 5, n. 7, p. 1209-1215, 2005.

[58] KATAURA, H., KUMAZAWA, Y., MANIWA, Y., OHTSUKA, Y., SEN, R., SUZUKI, S., ACHIBA, Y., Diameter control of single-walled carbon nanotubes, **Carbon**, v. 38, p. 1691-1697, 2000.

[59] GUO, T., NIKOLAEV, P., RINZLER, A. G., TOMÁNEK, D., COLBERT, D. T., SMALLEY, R. E., Self-assembly of tubular fullerenes, **Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 27, p. 10694-10697, 1995.

[60] NIKOLAEV, P., BRONIKOWSKI, M. J., BRADLEY, R. K., ROHMUND, F., COLBERT, D. T., SMITH, K. A., SMALLEY, R. E., Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide, **Chemical Physics Letters**, v. 313, p. 91-97, 1999.

- [61] BRONIKOWSKI, M. J., WILLIS, P. A., COLBERT, D. T., SMITH, K. A., SMALLEY, R. E., Gas-phase production of carbon single-walled nanotubes from carbon monoxide via the HiPco process: A parametric study, **Journal of Vacuum Science Technology A**, v. 19, n. 4, p. 1800-1805, 2001.
- [62] CHIANG, I. W., BRINSON, B. E., HUANG, A. Y., WILLIS, P. A., BRONIKOWSKI, M. J., MARGRAVE, J. L., SMALLEY, R. E., HAUGE, R. H., Purification and characterization of single-wall carbon nanotubes (SWNTs) obtained from the gas-phase decomposition of CO (HiPco process), **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, p. 8297-8301, 2001.
- [63] KONG, J., CASSELL, A. M., DAI, H., Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes, **Chemical Physics Letters**, v. 292, p. 567-574, 1998.
- [64] MOSHKALYOV, S. A., MOREAU, A. L. D., GUTTIÉRREZ, H. R., COTTA, M. A., SWART, J. W., Carbon nanotubes growth by chemical vapor deposition using thin film nickel catalyst, **Materials Science and Engineering B**, v. 112, p. 147-153, 2004.
- [65] HIRAOKA, T., BANDOW, S., SHINOHARA, H., IIJIMA, S., Control on the diameter of single-walled carbon nanotubes by changing the pressure in floating catalyst CVD, **Carbon**, v. 44, p. 1853-1859, 2006.
- [66] BRONIKOWSKI, M. J., CVD growth of carbon nanotube bundle arrays, **Carbon**, v. 44, p. 2822-2832, 2006.

[67] KUO, C-S., BAI, A., HUANG, C-M., LI, Y-Y., HU, C-C., CHEN, C-C., Diameter control of multiwalled carbon nanotubes using experimental strategies, **Carbon**, v. 43, p. 2760-2768, 2005.

[68] LI, Q., YAN, H., ZHANG, J., LIU, Z., Effect of hydrocarbons precursors on the formation of carbon nanotubes in chemical vapor deposition, **Carbon**, v. 42, p. 829-835, 2004.

[69] WASEL, W., KUWANA, K., REILLY, P. T. A., SAITO, K., Experimental characterization of the role of hydrogen in CVD synthesis of MWCNTs, **Carbon**, v. 45, p. 833-838, 2007.

[70] AGO, H., UEHARA, N., YOSHIRARA, N., TSUJI, M., YUMURA, M., TOMONAGA, N., SETOGUCHI, T., Gas analysis of the CVD process for high yield growth of carbon nanotubes over metal-supported catalysts, **Carbon**, v. 44, p. 2912-2918, 2006.

[71] LAN, A., IQBAL, Z., AITOUCHEN, A., LIBERA, M., GREBEL, H., Growth of single-wall carbon nanotubes within an ordered array of nanosize silica spheres, **Applied Physics Letters**, v. 81, n. 3, p. 433-435, 2002.

[72] GOMMES, C., BLACHER, S., BOSSUOT, C., MARCHOT, P., NAGY, J. B., PIRARD, J-P., Influence of the operating conditions on the production rate of multi-walled carbon nanotubes in a CVD reactor, **Carbon**, v. 42, p. 1473-1482, 2004.

[73] WEI, B. Q., VAJTAI, R., JUNG, Y., WARD, J., ZHANG, R., RAMANATH, G., AJAYAN, P. M., Organized assembly of carbon nanotubes, **Nature**, v. 416, p. 495-496, 2002.

[74] FAN, S., CHAPLINE, M. G., FRANKLIN, N. R., TOMBLER, T. W., CASSELL, A. M., DAI, H., Self-oriented regular arrays of carbon nanotubes and their field emission properties, **Science**, v. 283, p. 512-514, 1999.

[75] LIU, X-Y., HUANG, B-C., COVILLE, N. J., The $\text{Fe}(\text{CO})_5$ catalyzed pyrolysis of pentane: carbon nanotube and carbon nanoball formation, **Carbon**, v. 40, p. 2791-2799, 2002.

[76] HATA, K., FUTABA, D. N., MIZUNO, K., NAMAI, T., YUMURA, M., IIJIMA, S., Water-assisted highly efficient synthesis of impurity-free single-walled carbon nanotubes, **Science**, v. 306, p. 1362-1364, 2004.

[77] SCHNITZLER, M. C., OLIVEIRA, M. M., UGARTE, D., ZARBIN, A. J. G., One-step route to iron oxide-filled carbon nanotubes and bucky-onions based on the pyrolysis of organometallic precursors, **Chemical Physics Letters**, v. 381, p. 541–548, 2003.

[78] HERNADI, K., FONSECA, A., NAGY, J. B., SISKÁ, A., KIRICSI, I., Production of nanotubes by the catalytic decomposition of different carbon-containing compounds, **Applied Catalysis A: General**, v. 199, 245-255, 2000.

[79] REN, Z. F., HUANG, Z. P., XU, J. W., WANG, J. H., BUSH, P., SIEGAL, M. P., PROVENCIO, P. N., Synthesis of Large Arrays of Well-Aligned Carbon Nanotubes on Glass, **Science**, v. 282, p. 1105-1107, 1998.

[80] COUTO, G. G., Nanopartículas de níquel: síntese, caracterização, propriedades e estudo de sua utilização como catalisadores na obtenção de nanotubos de carbono, **Dissertação de Mestrado**, DQ-UFPR, 2006.

[81] DUPUIS, A-C., The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes - a review, **Progress in Materials Science**, v. 50, p. 929-961, 2005.

[82] KLINKE, C., BONARD, J-M., KERN, K., Comparative study of the catalytic growth of patterned carbon nanotube films, **Surface Science**, v. 492, p. 195-201, 2001.

[83] FONSECA, A., HERNADI, K., NAGY, J. B., BERNAERTS, D., LUCAS, A. A., Optimization of catalytic production and purification of buckytubes, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 107, n. 1-3, p. 159-168, 1996.

[84] IVANOV, V., NAGY, J. B., LAMBIN, P., LUCAS, A., ZHANG, X. B., ZHANG, X. F., BERNAERTS, D., VANTENDELOO, G., AMELINCKX, S., VANLANDUYT, J., The study of carbon nanotubules produced by catalytic method, **Chemical Physics Letters**, v. 35, p. 223-329, 1994.

- [85] SINNOTT, S. B., ANDREWS, R., QIANA, D., RAO, A. M., MAO, Z., DICKEY, E. C., DERBYSHIRE, F., Model of carbon nanotube growth through chemical vapor deposition, **Chemical Physics Letters**, v. 315, p. 25–30, 1999.
- [86] SCHNITZLER, M. C., Síntese e caracterização de nanotubos de carbono utilizando precursores organometálicos, **Tese de Doutorado**, DQ-UFPR, 2007.
- [87] SCHNITZLER, M. C., ZARBIN, A. J. G., The effect of process variables on the characteristics of carbon nanotubes obtained by spray pyrolysis, **Journal of Nanoparticle Research**, no prelo, DOI 10.1007/s11051-007-9289-4, 2007.
- [88] DU, G., FENG, S., ZHAO, J., SONG, C., BAI, S., ZHU, Z., Particle-Wire-Tube Mechanism for Carbon Nanotube Evolution, **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 48, p. 15405-15414, 2006.
- [89] MANZO, J. A. R., TERRONES, M., TERRONES, H., KROTO, H. W., SUN, L., BANHART, F., In situ nucleation of carbon nanotubes by the injection of carbon atoms into metal particles, **Nature Nanotechnology**, v. 2, p. 307-311, 2007.
- [90] SOUZA, C. R. L., Degradação de corantes reativos e remediação de efluentes têxteis por processos avançados envolvendo ferro metálico, **Dissertação de Mestrado**, DQ-UFPR, 2006.

[91] JCPDS-ICDD-2001, International center for diffraction data, Junho, 2001, ficha número 87-0722.

[92] JCPDS-ICDD-2001, International center for diffraction data, Junho, 2001, ficha número 89-0599.

[93] JCPDS-ICDD-2001, International center for diffraction data, Junho, 2001, ficha número 89-0691.

[94] JCPDS-ICDD-2001, International center for diffraction data, Junho, 2001, ficha número 85-1317.

[95] JCPDS-ICDD-2001, International center for diffraction data, Junho, 2001, ficha número 41-1487.

[96] DRESSELHAUS, M. S., DRESSELHAUS, G., SAITO, R., JORIO, A., Raman spectroscopy of carbon nanotubes, **Physics Reports**, v. 409, p. 47–99, 2005.

[97] JORIO, A., PIMENTA, M. A., FILHO, A. G. S., SAITO, R., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M. S., Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering, **New Journal of Physics**, v. 5, p. 139.1-139.17, 2003.

- [98] RAO, A. M., JORIO, A., PIMENTA, M. A., DANTAS, M. S. S., SAITO, R., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M. S., Polarized raman study of aligned multiwalled carbon nanotubes, **Physical Review Letters**, v. 84, n. 8, p. 1820-1823, 2000.
- [99] GUPTA, A., CHEN, G., JOSHI, P., TADIGADAPA, S., EKLUND, P. C., Raman scattering from high-frequency phonons in supported n-graphene layer films, **Nano Letters**, v. 6, n. 12, p. 2667-2673, 2006.
- [100] FERRARI, A. C., MEYER, J. C., SCARDACI, V., CASIRAGHI, C., LAZZERI, M., MAURI, F., PISCANEC, S., JIANG, D., NOVOSELOV, K. S., ROTH, S., GEIM, A. K., Raman spectrum of graphene and graphene layers, **Physical Review Letters**, v. 97, p. 1874011-1874014, 2006.
- [101] WILHELM, H., LELAURAIN, M., MCRAE, E., Raman spectroscopic studies on well-defined carbonaceous materials of strong two-dimensional character, **Journal of Applied Physics**, v. 84, n. 12, p. 6552-6558, 1998.
- [102] TAKENAKA, S., SERIZAWA, M., OTSUKA, K., Formation of filamentous carbons over supported Fe catalysts through methane decomposition, **Journal of Catalysis**, v. 222, p. 520-531, 2004.
- [103] ATKINS, P. W., **Físico-Química**, v. 1, 6ª edição, LTC, Rio de Janeiro, 1999.

[104] WEAST, R. C., ASTLE, M. J., BAYER, W. H., **CRC Handbook of Chemistry and Physics**, 67^a edição, CRC Press, Florida, 1986-1987.

[105] WANG, H., YANG, H., RAN, X., SHI, Q., WEN, Z., Pyrolysis mechanism of carbon matrix precursor cyclohexane(I), **Journal of Molecular Structure (Theochem)**, v. 571, p. 115-131, 2001.

[106] SZWARC, M., The C-H bond energy in toluene and xylenes, **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, n. 2, p. 128-136, 1948.

[107] PAMIDIMUKKALA, K. M., KERN, R. D., PATEL, M. R., WEI, H. C., KIEFER, J. H., High-temperature pyrolysis of toluene, **The Journal of Physical Chemistry**, v. 91, n. 8, p. 2148-2154, 1987.

[108] KIEFER, J. H., MIZERKA, L. J., PATEL, M. R., WEI, H. C., A shock tube investigation of major pathways in the high-temperature pyrolysis of benzene, **The Journal of Physical Chemistry**, v. 89, n. 10, p. 2013-2019, 1985.

[109] BROOKS, C. T., PEACOCK, S. J., REUBEN, B. G., Pyrolysis of benzene, **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1**, v. 75, p. 652-662, 1979.

[110] HOU, K. C., PALMER, H. B., The kinetics of thermal decomposition of benzene in a flow system, **The Journal of Physical Chemistry**, v. 69, n. 3, p. 863-868, 1965.